VISIT…

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ
ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

Под редакцией
д-ра техн. наук, проф. В. И. Крутова

Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования
СССР в качестве учебника для студентов
машиностроительных специальностей высших
учебных заведений

МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1981

ББК 31.31
Т38
УДК 563.7(075.8)

Рецензент:

Кафедра Теоретических основ теплотехники Московского авиационного института (зав. кафедрой — д-р техн. наук, проф. В. К. Кошкин)

Техническая термодинамика: Учебник для визов / Под
Т38 ред. В. И. Крутова — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. школа, 1981. — 439 с., ил.

В пер.: 1 р. 40 к.

В книге рассмотрены основные законы термодинамики, термодинамические процессы, циклы, характеристические функции и дифференциальные уравнения для идеальных и реальных рабочих тел, положения о теплоемкостях, эксергии, процессов дросселирования и истечения из сосудов как неограниченной, так и ограниченной вместимостей; даны элементы статистической термодинамики, отражены вопросы непосредственного преобразования теплоты в электрическую энергию.

Предназначается для студентов машиностроительных специальностей вузов.

Т $\frac{30302-336}{001(01)-81}$ 81—81 2303010000 ББК 31.31
6П2.2

© Издательство «Высшая школа», 1981

ПРЕДИСЛОВИЕ

Перед советским народом стоят большие задачи по дальнейшему развитию всех отраслей народного хозяйства, построению фундамента коммунистического общества в нашей стране.

Важная роль в решении этих задач принадлежит энергетике, в теоретическую базу которой входит термодинамика. Ее изучение студентами обеспечивает последующее освоение специальных дисциплин учебного плана.

Настоящий учебник по технической термодинамике написан на основе лекций, прочитанных авторами студентам Московского высшего технического училища им. Баумана. В нем в сжатой форме рассмотрены как основные законы термодинамики и термодинамические процессы, так и некоторые прикладные вопросы.

Рассмотрены дифференциальные соотношения и характеристические функции, справедливые для всех реальных веществ. Приводятся разделы о применении термодинамических закономерностей для идеальных и реальных рабочих тел.

Уделено внимание основным положениям о прямых и обратных циклах, об эксергии, термодинамике плазмы, непосредственного преобразования теплоты в электрическую энергию. Изложены основы химической термодинамики, растворов, истечения из сосудов неограниченной и ограниченной вместимости, приведены элементы статистической термодинамики.

Авторами учебника являются: Е. В. Дрыжаков (гл. XVII), С. И. Исаев (гл. XII, XIII и XIV, § 74—83); И. А. Кожинов (гл. XVI, § 99, 100); Н. П. Козлов (гл. XXIV, XXV, XXVII); Н. К. Корнейчук (гл. VI, § 35—37; гл. VII, XI); В. И. Кофанов (гл. XIV, § 84; гл. XV, XXI, § 128; гл. XXVI); В. И. Крутов (Введение, гл. VIII, XIX, XX); А. И. Леонтьев (гл. III); Б. М. Миронов (гл. X); В. М. Никитин (гл. XXI, § 120—127); Г. Б. Петражицкий (гл. IX, XXII, § 131—133 и 135); В. И. Хвостов (гл. I, II, гл. XXII, § 129, 130, 134, 136, 137; гл. XXIII); Е. В. Шишов (гл. I, § 4; гл. IV, V, VI, § 33, 34); Б. Н. Юдаев (гл. XVI, § 91—98; гл. XVIII).

Авторы выражают глубокую благодарность заслуженному деятелю науки и техники РСФСР, д-ру техн. наук, проф. В. К. Кошкину и коллективу его кафедры в Московском авиационном институте за рецензирование рукописи и ценные замечания, которые позволили улучшить качество рукописи.

Авторы

История человеческого общества неразрывно связана с развитием энергетики. Мускульная сила человека постепенно заменялась более мощными источниками энергии. Создание тепловых двигателей знаменовало качественный скачок в техническом прогрессе, так же как открытие в нашем столетии энергии ядерных реакций.

Достижения современной промышленности, авиации, космонавтики оказались возможными в результате освоения мощных источников энергии — это гидравлические, паровые и газовые турбины, двигатели внутреннего сгорания, компактные и мощные ракетные и реактивные двигатели.

Стержневое значение в этом развитии энергетики имела и имеет термодинамика, являющаяся теоретической базой создания теплоэнергетических машин и установок.

Предметом современной термодинамики является изучение общих свойств различных материальных тел, проявляющихся в процессе обмена энергией между телами.

Значение термодинамики среди других наук весьма велико, так как почти все явления природы в той или иной степени связаны с процессами преобразования энергии. Поэтому область применения методов, которыми пользуется термодинамика, весьма обширна.

Термодинамика как наука начала развиваться в начале XIX в. в связи с необходимостью теоретического обоснования тепловых процессов в паровых поршневых машинах. Поэтому первоначально, в середине XIX в., основным содержанием термодинамики являлись процессы взаимного превращения теплоты и механической работы как двух форм обмена энергией. Отражением этого является и само название науки, составленное из двух слов древнегреческого языка: «терме» — теплота, и «динамис» — работа (или сила как источник, средство совершения работы). Однако по мере становления закона сохранения и превращения энергии и углубления знаний о явлениях, сопровождающих процессы передачи энергии от одних тел к другим, становилось ясно, что, несмотря на большое разнообразие таких процессов, они обнаруживают много общих, универсальных свойств, не зависящих ни от конкретной формы обмена энергией, ни от физических свойств тех конкретных тел, которые обмениваются энергией. Вследствие универсальности этих свойств их изучение оказалось возможным с одних и тех же позиций, одними и теми же методами, с применением одинакового физического и математического аппарата.

Существенный вклад в развитие термодинамики внесли русские ученые. Первым среди них следует назвать Михаила Васильевича Ломоносова (1711—1765).

В работе «Размышления о причинах теплоты и стужи» (1750) Ломоносов высказал убеждение в том, что теплота является формой движения мельчайших частиц тела. Как известно, это положение впоследствии было признано всеми учеными мира. Ломоносов не только правильно определил сущность теплоты как внутреннего движения материи, но и сущность разработанных впоследствии законов термодинамики.

Так, например, в работе «Рассуждения о твердости и жидкости тел» (1760) Ломоносов так сформулировал одно из этих положений: «Ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте... Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения, ибо тело, движущее своею силою другое, столько же оное у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает».

В основе этого положения лежит представление о первом законе термодинамики, являющемся законом сохранения энергии.

В работе «Размышления о причинах теплоты и стужи» Ломоносов подчеркнул: «Если более теплое тело А приходит в соприкосновение с другим телом Б, менее теплым, то находящиеся в точке соприкосновения частички тела А быстрее вращаются, чем соседние с ним частички тела Б. От более быстрого вращения частички тела А ускоряют вращательное движение частичек тела Б, т. е. передают им часть своего движения; сколько движения уходит от первых, столько же прибавляется ко вторым. Поэтому когда частички тела А ускоряют вращательное движение частичек тела Б, то замедляют свое собственное. А отсюда когда тело А при соприкосновении нагревает тело Б, то само оно охлаждается... Поэтому холодное тело Б, погруженное в тело А, не может воспринять большую степень теплоты, чем какую имеет тело А»

В приведенных соображениях раскрываются количественная и качественная стороны процесса теплообмена. Качественная сторона процесса заключается в том, что движение, а значит и теплота, может передаваться лишь от тела более нагретого к телу менее нагретому и что эта передача может происходить лишь до тех пор, пока не сравняются скорости движения частичек обоих тел. Отсюда следует, что обратный процесс передачи движения от менее нагретого тела, частички которого имеют меньшие скорости, к более нагретому с большими скоростями частичек невозможен. Невозможна, следовательно, и передача теплоты от холодного тела к теплому. Указанные соображения Ломоносова составляют содержание второго закона термодинамики в формулировке, высказанной Клаузиусом (1850) спустя примерно 100 лет после Ломоносова.

Большой интерес представляют высказывания Ломоносова о «наибольшей и последней степени холода», стоящие в непосредственной связи с третьим законом термодинамики. Ломоносов пишет: «...нельзя назвать какую-нибудь определенную скорость движения, чтобы мысленно нельзя было представить себе большую скорость. Это надо отнести и к тепловому движению, поэтому высшая и последняя степень теплоты не есть мыслимое движение. Наоборот, то же самое движение

может настолько уменьшиться, что наконец тело достигает состояния совершенного покоя и никакое дальнейшее уменьшение движения невозможно. Следовательно, по необходимости должна существовать наибольшая и последняя степень холода, состоящая в полном покое частичек, в полном отсутствии вращательного движения их».

И далее: «Так как воздух всюду и везде наблюдается газообразным, т. е. теплым, то все тела, окруженные земной атмосферой, хотя бы и казались чувствам холодными, — теплы и поэтому высшей степени холода на нашей планете не может быть».

Принцип недостижимости абсолютного нуля температур вытекает как одно из следствий тепловой теоремы Нернста (1906) и является, по современным представлениям, третьим законом термодинамики.

Среди работ, появившихся в пору широкого распространения паровых машин и заложивших основы термодинамики, прежде всего необходимо отметить работу выдающегося французского ученого Сади Карно «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу». Он умер в возрасте 36 лет, и названная работа — единственный труд, напечатанный при его жизни, — явилась таким выдающимся обобщением, которое определило развитие науки на долгие годы; в ней были сформулированы идеи, ставшие впоследствии основой технической термодинамики. Карно показал, что коэффициент полезного действия всех тепловых машин зависит от разности температур внутренней и окружающей сред. Следовательно, повышение температуры рабочего тела в двигателе должно приводить к более эффективному использованию энергии.

В 1816 г., за восемь лет до появления работы Сади Карно, в Англии Робертом Стирлингом была запатентована «машина, которая производит движущую силу посредством нагретого воздуха».

Предложенный для этой машины цикл занимает в термодинамике важное место, так как автором впервые была предложена регенерация теплоты, получившая впоследствии широкое распространение в теплотехнике. Все более остро проявляющаяся нехватка нефтяных топлив и повышенные требования к охране окружающей среды, с одной стороны, совершенствование технологии и повышение качества материалов, используемых для двигателей,— с другой, создали в последние десятилетия благоприятные условия для возрождения на новой основе двигателей, работающих по циклу Р. Стирлинга.

Важный вклад в развитие термодинамики внесли представители немецкой школы Майер, Клаузиус, Гельмгольц, английской школы — Джоуль, Томсон и др. Они сыграли большую роль в систематизации полученных знаний о теплоте, в уточнении ряда закономерностей и положений.

Видное место среди ученых, внесших вклад в развитие термодинамики, занимают представители русской школы. Так, Г. Г. Гесс (1840) экспериментально установил закон о тепловом эффекте химической реакции, значение которого зависит лишь от начального и конечного состояний реакции. Профессор Киевского университета Н. Н. Шиллер дал более строгое обоснование второго начала термодинамики. Профессор Т. А. Афанасьева-Эренфест впервые показала целесооб-

разность раздельного толкования второго закона термодинамики для равновесных и неравновесных процессов.

В Московском высшем техническом училище (МВТУ) закладывались основы теплоэнергетического машиностроения. Термодинамические исследования (в прикладном и теоретическом плане) возглавлялись профессорами В. И. Гриневецким, К. В. Киршем, Н. И. Мерцаловым, Л. К. Рамзиным, Б. М. Ошурковым и др.

В период 1901—1908 гг. В. И. Гриневецкий опубликовал ряд работ, в которых изложил термодинамический расчет паровых котлов, анализ рабочего процесса паровых машин (с применением энтропийной диаграммы), исследования общих уравнений термодинамики применительно к водяному пару. В 1908 г. им был опубликован капитальный труд «Тепловой расчет рабочего процесса». Профессор А. С. Ястржембский так характеризует этот труд: «Этой глубокой работой, построенной на общих положениях термодинамики, Гриневецкий заложил начало научно обоснованной теории двигателей внутреннего сгорания и теплового расчета их рабочего процесса. Эта работа Гриневецкого оказала огромное влияние на развитие отечественного двигателестроения».

Большое значение имели также труды профессоров К. В. Кирша и Л. К. Рамзина в области исследования топок паровых котлов, котельных установок, котловых процессов.

Л. К. Рамзин (1918) разработал и опубликовал *Id*-диаграмму для влажного воздуха, которая широко применяется и в настоящее время для расчета термодинамических процессов с влажным воздухом. Профессора Н. И. Мерцалов и Б. М. Ошурков известны своими учебниками по термодинамике. Так, например, учебник профессора Б. М. Ошуркова явился первым советским учебником по термодинамике, а первый советский задачник по технической термодинамике выпустил профессор МВТУ М. В. Носов.

В Советском Союзе в больших масштабах проводились теоретические и экспериментальные исследования в области термодинамики. В первую очередь следует отметить исследования Всесоюзного теплотехнического института им. Ф. Э. Дзержинского, Центрального котлотурбинного института им. И. И Ползунова, Энергетического института им. Г. М. Кржижановского АН СССР, Московского энергетического института и др.

Теоретические и экспериментальные исследования привели к созданию теории рабочих процессов и циклов тепловых двигателей, применяемых в современной теплоэнергетике. Проводились обширные работы для получения новых данных по теплофизическим свойствам новых рабочих тел.

Приоритет в этой области принадлежит коллективу ученых МЭИ и ВТИ и в первую очередь профессорам М. П. Вукаловичу, В. А. Кириллину, И. И. Новикову, Д. А. Тимроту и Н. Б. Варгафтику.

Развитие термодинамики способствовало дальнейшему развитию теплотехники. Так, в начале этого столетия появилась холодильная техника, обеспечивающая возможность получения глубокого холода. Стали строиться мощные двигатели внутреннего сгорания, паровые

котлы, паровые и газовые турбины. Успехи термодинамики способствовали развитию ракетостроения, машин и установок атомной энергетики.

Классическая термодинамика явилась мощным средством исследования обратимых процессов. Для решения важнейших задач современной теплотехники, для исследования новых тепловых процессов и рабочих тел в 50-х годах XX столетия были разработаны термодинамические методы исследования необратимых процессов.

В процессе научно-технической революции непрерывно выдвигаются все новые и новые проблемы, решение которых имеет первостепенное значение для науки и техники. К числу таких проблем по праву могут быть отнесены многие проблемы энергетики, связанные с поиском и развитием новых источников и видов энергии для промышленного использования, с ее экономным расходованием, с изучением различных нестационарных неустановившихся процессов, управлением термоядерным синтезом и многими другими.

В стремительном развитии энергетики задачи термодинамики не только не теряют, но, наоборот, приобретают все большее и большее значение.

Так, например, важное место в настоящее время занимают исследования и разработки новых термодинамических циклов различных комбинированных тепловых двигателей, в том числе бинарных и более сложных с регенерацией теплоты и другими особенностями.

Очень важные и большие задачи стоят в области высокотемпературной и низкотемпературной термодинамики, что приводит к необходимости глубокого изучения термодинамических свойств новых рабочих тел в условиях высоких и низких температур. Так, в турбостроении и в настоящее время ведется интенсивный поиск возможностей дальнейшего повышения температуры рабочего тела с целью повышения экономичности турбин.

Развитие науки и техники расширило сферу применения источников электроэнергии (бортовые установки на самолетах и космических кораблях). Решающую роль в этих энергетических установках играют такие факторы, как масса, габариты и надежность. Потребовались новые методы получения энергии путем непосредственного превращения тепловой и химической энергии в электрическую: термоэлектрический, термоэмиссионный, магнитогидродинамический (МГД), электрохимический (топливные элементы) и др. Следует ожидать более интенсивного развития технических средств, позволяющих накапливать и затем использовать на Земле солнечную энергию. Исключение процессов превращения тепловой энергии в механическую и механической в электрическую приводит к более короткой цепи превращений энергии, а следовательно, и к меньшим потерям и повышению рабочей температуры. Это, в свою очередь, предъявляет особые требования к механической прочности конструкционных деталей.

Электрогидродинамические генераторы (в которых диэлектрическая жидкость протекает через ионизированный газ, а затем в МГД-генератор) имеют то преимущество, что не требуют очень высоких температур.

Создание мощных и экономичных энергетических установок требует и в настоящее время преодоления еще многих научных и технических трудностей.

В связи с этим машинный способ преобразования энергии еще долго будет использоваться в народном хозяйстве, совершенствоваться и развиваться.

Идет процесс укрупнения энергетических блоков, в которых применяется машинный способ преобразования энергии. Так, мощность блоков паровых турбин уже достигает 1500 и даже 2500 МВт. Некоторые судовые и стационарные дизели имеют диаметр цилиндра более 1 м, а их моторесурс превышает 10 тыс. ч. Поэтому повышение экономичности таких энергетических машин даже на доли процента дает народному хозяйству существенную экономию.

В связи с интенсивным развитием атомной и термоядерной энергетики всемерно развивается наука о циклах атомных станций. Здесь, так же как и в обычной тепловой энергетике, найдут применение не только бинарные, но и комбинированные, каскадные циклы. Например, в верхней части тринарного цикла в качестве рабочих веществ могут использоваться ртуть, соли металлов, жидкие щелочные металлы, в средней части — вода, в нижней части — фреоны, углекислота и многие другие низкокипящие вещества.

Применение в теплоэнергетических установках плазмы требует знания ее теплофизических свойств и изучения термодинамических процессов, происходящих в плазме.

Актуальны также вопросы термодинамического исследования диссоциированных газовых смесей, ионизированных газов в потоке при высоких температурах. Это, в свою очередь, заставляет вести исследования теплофизических свойств новых материалов.

Нельзя также забывать о необходимости все более широкого использования в народном хозяйстве энергии солнца, ветра, морских приливов и отливов, геотермальных установок, установок опреснения солевых вод. Все это требует создания мощных энергетических установок, в которых вопросы термодинамики будут играть не только важную, но и основную роль.

Все вышеизложенное свидетельствует о том, что знание основных законов и положений термодинамики необходимо для специалистов практически всех направлений машиностроения. Термодинамика составляет теоретическую основу многих специальных дисциплин, включенных в учебные планы высших учебных заведений.

Раздел первый

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Глава I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

§ 1. Предмет термодинамики и основные черты термодинамического метода

Процессы обмена энергией сопровождают любые явления в окружающем мире, поэтому термодинамика, разрабатывая общие методы изучения энергетических явлений, имеет всеобщее методологическое значение и ее методы используют в самых различных областях знания. Раздел термодинамики, в котором общие методы, определения, математический аппарат разрабатываются безотносительно к какому-либо конкретному приложению, часто называют общей (или физической) термодинамикой. В технической термодинамике общие положения применяются для исследования явлений, сопровождающих обмен энергией в тепловой и механической формах. Таким образом, техническая термодинамика является теорией действия тепловых машин, составляющих основу современной энергетики. Химическая термодинамика представляет собой приложение общих термодинамических соотношений к явлениям, в которых процессы обмена энергией сопровождаются изменениями химического состава участвующих тел.

Указанное деление термодинамики на разделы является в значительной степени условным. Так, выводы общей термодинамики справедливы для всех других ее разделов, процессы горения топлива в тепловых двигателях объясняются методами химической термодинамики и т. д.

При изучении термодинамики и применении ее соотношений для анализа конкретных явлений следует учитывать те особенности термодинамического подхода к описанию явлений, которые отличают термодинамический метод от методов, принятых в других областях естественных наук. В качестве главных особенностей термодинамического метода можно указать следующие три основные его черты:

1. Термодинамический метод построен на использовании весьма небольшого числа обобщенных закономерностей, сформулированных в результате накопления и научного анализа огромного эксперимен-

тального материала. Эти закономерности подтверждены всем опытом развития естественных наук и имеют, таким образом, весьма высокую степень достоверности, что позволяет рассматривать эти закономерности как законы природы. Исторически эти основные закономерности были сформулированы в форме так называемых трех законов или трех начал термодинамики.

В качестве первого закона термодинамики используется всеобщий закон сохранения и превращения энергии, сформулированный в специальных термодинамических понятиях.

Второй закон термодинамики устанавливает определенную направленность изменений, возникающих в реальных процессах обмена энергией. Этот закон не имеет той всеобщности, которая характерна для первого закона, и приложим лишь к тем явлениям, которые включают тепловую форму обмена энергией.

Еще более ограниченную область приложения имеет третий закон термодинамики, который объясняет поведение вещества при температуре, стремящейся к абсолютному нулю. Иногда к числу основных законов термодинамики относят еще один, так называемый «нулевой» закон — закон о термическом равновесии между телами, имеющими одинаковую температуру.

Использование наиболее достоверных универсальных законов природы делает все выводы и соотношения термодинамики также достоверными.

2. Для описания процессов обмена энергией с помощью различных соотношений, получаемых на основе трех законов, в термодинамике используют только такие физические понятия и величины, смысл которых не связан с существующими представлениями о микроскопическом (молекулярном, атомарном и т. д.) строении материи. Эти величины могут быть либо непосредственно измерены, либо вычислены по термодинамическим соотношениям с использованием измеренных величин. Они характеризуют результаты (итоги) действия огромного числа индивидуальных микроскопических частиц вещества, когда влияние каждой отдельной частицы становится неразличимым. Подобного рода величины называют макроскопическими, феноменологическими или термодинамическими в отличие от микроскопических величин, характеризующих поведение отдельных молекул, атомов и других мельчайших частиц, составляющих макроскопические тела. Примерами феноменологических величин могут служить температура, давление, плотность. Эти понятия имеют смысл только для макроскопических тел.

Преимущество феноменологического подхода состоит в том, что справедливость термодинамических соотношений и выводов не нарушается, когда в ходе развития физики непрерывно углубляются или даже в корне изменяются представления о строении вещества. Общие термодинамические соотношения применимы к веществам в любом состоянии — газам, парам, твердым и жидким телам, а также к электромагнитному излучению, — несмотря на большие различия в конкретных физических свойствах этих форм материи.

Недостаток феноменологического метода состоит в том, что для ис-

пользования общих термодинамических соотношений в конкретных случаях необходима информация о свойствах веществ, что требует экспериментального исследования этих свойств каждого конкретного вещества.

В конце XIX в. стала развиваться так называемая статистическая термодинамика, являющаяся разделом статистической физики. В статистической термодинамике свойства макроскопических тел вычисляются на основе конкретных представлений о строении вещества из элементарных частиц (идеальный газ рассматривается как совокупность невзаимодействующих частиц, твердое тело — как идеальная кристаллическая решетка и т. п.).

3. Две предыдущие особенности термодинамического метода определяют область приложения термодинамики, устанавливая определенные границы ее действия. С одной стороны, в силу своей феноменологичности термодинамические методы исследования можно применять только к макроскопическим телам, т. е. состоящим из весьма большого числа элементарных частиц. С другой стороны, эти тела или совокупности тел должны быть ограниченными. Выводы термодинамики нельзя распространять на бесконечную Вселенную, поскольку основные положения термодинамики формировались в результате наблюдения явлений лишь в ограниченной ее части.

§ 2. Виды энергии и формы обмена энергией

Современная материалистическая философия определяет энергию как меру различных видов материального движения в процессах взаимного превращения движения из одних форм в другие. Движение, понимаемое в широком смысле, есть способность материи к изменению и является неотъемлемым свойством, атрибутом материи.

Первой формой движения, изученной наукой качественно и количественно, была механическая форма, состоящая в изменении пространственного расположения макроскопических тел. Значительно позднее, в основном в середине XIX в., были изучены такие формы движения, как электрическая, химическая, магнитная и др. При этом было обнаружено, что тела могут передавать движение друг другу так, что данная форма движения уменьшается в одном теле и увеличивается в другом. Это явление получило название превращения движения из одной формы в другую.

Опыт показал, что такие превращения всегда количественно эквивалентны, они всегда происходят с одинаковым отношением количеств взаимно превращающихся форм движения (выраженных каждая своими единицами). Именно эта эквивалентность привела к появлению понятия энергии как общей, одинаковой количественной меры различных форм движения материи, способных превращаться друг в друга, и явилась основой закона сохранения и превращения энергии.

Любое материальное тело в зависимости от его физической структуры обладает способностью к различным формам движения. Так, на-

пример, смесь газообразных кислорода и водорода способна претерпевать различные изменения; механические (сжатие, ускорение потока), химические (горение), электрические (поляризация при помещении в электростатическое поле), магнитные (магнитная поляризация молекул кислорода в магнитном поле).

В связи с этим зачастую понятие энергии используют для характеристики движения, которое в той или иной конкретной форме свойственно данному телу. В таких случаях обычно говорят, что существуют различные *виды энергии*, соответствующие различным *формам движения*: кинетическая, гравитационная, химическая, электрическая и др. Понятие вида энергии оказывается полезным при качественном описании явлений, происходящих в телах при обмене движением (т. е. энергией). В то же время следует иметь в виду, что энергия данного вида не является чем-то, что хранится в теле в виде некоторого запаса и передается от одних тел к другим в своем неизменном качестве. При передаче движения (энергии) может происходить как исчезновение прежней, так и появление новой формы движения. Однако энергия как общая мера любых форм движения не создаваема и не уничтожима, она едина по своей сущности.

Особую роль в термодинамике играет понятие теплового движения материи. *Тепловым движением называют хаотическое механическое движение большой совокупности мельчайших частиц, составляющих макроскопические тела.* В отличие от прочих видов движения (механического, электрического и др.), характерных как для макроскопических тел, так и для элементарных частиц, понятия теплового движения и тепловой энергии возникают только при рассмотрении больших совокупностей микрочастиц и являются, таким образом, феноменологическими (термодинамическими) понятиями.

От понятия «вид энергии» следует отличать понятие «форма передачи энергии» (или способ обмена энергией).

Передача движения (энергии) от одних тел к другим происходит в результате взаимодействия этих тел. Современная физика различает четыре фундаментальных вида взаимодействий: электрическое, гравитационное, ядерное и слабое. Во всех явлениях неастрономических и неядерных масштабов на микроскопическом уровне проявляется лишь одно из них — электрическое. Однако макроскопические проявления этого взаимодействия оказываются весьма разнообразными и именно они определяют наблюдаемые формы движения материи и соответствующие виды энергии. Так, например, явления упругости обусловлены электрическим взаимодействием между одноименно заряженными электронными оболочками соседних атомов твердого тела, электромагнитное излучение нагретого тела обусловлено электрическим взаимодействием между ядрами и их электронными оболочками, изменения при химических реакциях объясняются электрическим взаимодействием ядер и электронных оболочек различных химических элементов и т. д.

Характер термодинамического взаимодействия определяется теми изменениями, которые происходят в макроскопических телах при передаче энергии.

В ходе развития науки об энергии было установлено, что, несмотря на весьма большое разнообразие энергетических взаимодействий, они могут быть сведены к двум способам.

Первый способ передачи энергии характеризуется тем, что при обмене движением происходит пространственное перемещение в некотором выбранном направлении макроскопического количества частиц — носителей энергии. *Передача энергии в результате макроскопического упорядоченного движения называется работой.* Количество передаваемой при этом энергии называют работой процесса или просто работой. Простейшим, наиболее наглядным видом работы является *механическая* работа, совершаемая механической силой, которая перемещает в пространстве макроскопическое тело или некоторую часть тела. Кроме того, существуют различные виды немеханических работ. Так, *электрическая* работа совершается, когда некоторое количество носителей электрического заряда переносится в электрическом поле (при течении тока по проводнику, при накоплении зарядов на обкладках конденсатора и т. д.). При совершении *магнитной* работы происходит организованный, соответствующий ориентации магнитного поля поворот в пространстве всех элементарных магнитов, присутствующих в намагничиваемом материале. Общим для всех видов работы свойством является принципиальная возможность полного превращения их друг в друга.

При **втором способе** передачи энергии происходит передача хаотического (теплового) движения микрочастиц, составляющих макроскопические тела. Для этого между телами должен существовать так называемый тепловой контакт, осуществляемый либо непосредственным соприкосновением тел, либо переносом энергии беспорядочных электромагнитных колебаний. При этом необходимо, чтобы тела имели различную температуру. *Передача энергии в результате обмена хаотическим, ненаправленным движением микрочастиц называется теплообменом*, а количество передаваемой при этом энергии — *количеством теплоты*, теплотой процесса или теплотой.

Таким образом, работа (любого вида) и теплота не являются ни энергией (как общей мерой движения), ни видом энергии (как мерой движения какой-либо определенной формы). *Работа и теплота являются лишь количествами, измеряющими изменение материального движения во взаимодействующих телах, а различные названия этих количеств подчеркивают различия в способах или в формах обмена энергией.*

Следует иметь в виду, что работа и теплота могут вызывать во взаимодействующих телах изменение движения любой формы. Например, передача энергии в механической форме путем совершения работы деформации над газом приводит к увеличению его теплового движения. Электрическая работа, совершаемая аккумулятором, сопровождается химическими изменениями его элементов.

Следовательно, существует множество различных форм движения материи и соответственно множество различных видов энергии. Однако *имеются лишь два принципиально различающихся способа передачи энергии (формы обмена энергией): работа и теплота.*

§ 3. Термодинамическая система, окружающая среда и взаимодействие между ними

Объектом изучения в термодинамике является **термодинамическая система**, представляющая собой совокупность взаимодействующих макроскопических тел.

В метеорологии такой системой, например, является земная атмосфера, в энергетике — весь комплекс машин и устройств электрической станции или отдельный узел теплового двигателя и т. д.

Объектом изучения в технической термодинамике весьма часто является какое-либо вещество, выполняющее главную функцию в тепловой машине: пар, продукты сгорания топлива, сжатый газ и т. п. Такое вещество также является термодинамической системой и называется **рабочим телом** машины или термодинамической системы.

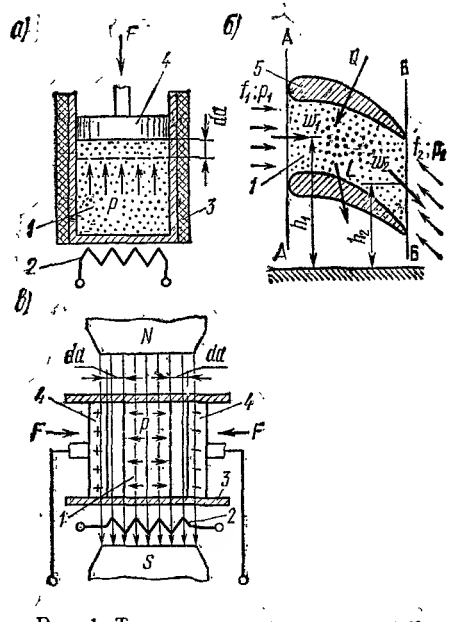

Рис. 1. Термодинамические системы:

а — поршневая машина с двумя степенями свободы (термической и деформационной); *б* — открытая проточная (газ в канале между лопатками турбины); *в* — сложная с четырьмя степенями свободы (термической, деформационной, электрической и магнитной)

Все тела, не входящие в состав изучаемой термодинамической системы, объединяются общим понятием «окружающая среда». Границу между термодинамической системой и окружающей средой часто называют **контрольной поверхностью**. Это условное понятие, которое в ряде случаев может геометрически совпадать с некоторой реальной физической поверхностью. Например, контрольная поверхность для газа совпадает с внутренними поверхностями поршня и цилиндра (рис. 1, *а*). Контрольная поверхность системы *5* на рис. 1, *б* частично проходит через сечения *А—А* и *Б—Б*, и на этих участках она является условной, воображаемой.

На контрольной поверхности происходит **взаимодействие** термодинамической системы и окружающей среды, которое может состоять в передаче энергии или вещества в систему или из нее. Конкретный способ или форму передачи энергии называют **родом взаимодействия**, а количество различающихся между собой родов взаимодействия, к которым по своей физической структуре способна данная система, — **числом термодинамических степеней свободы системы**. Примером термодинамической системы с двумя степенями свободы является газ *1*, заключенный в цилинд-

ре *3* с подвижным поршнем *4* (рис. 1, *а*). Энергию газа можно увеличить, передавая ему некоторое количество механической работы, используя механическую или деформационную степень свободы (перемещение вниз поршня *4* внешней силой). Вторая степень свободы (тепловая или термическая) проявляется при изменении энергии за счет подвода некоторого количества теплоты от нагревателя *2* через стенку цилиндра *3*. Системы, обладающие двумя степенями свободы (термической и деформационной), называют простыми или *термодеформационными*. На рис. 1, *в* представлена схема сложной термодинамической системы с четырьмя степенями свободы: деформационной, термической, электрической и магнитной. Рабочим телом этой системы служит газ с диэлектрическими и парамагнитными свойствами (например, кислород). Его энергию можно изменить сжатием, подводом теплоты, изменением электрического заряда на поршнях *4*, являющихся одновременно обкладками конденсатора, и намагничиванием во внешнем магнитном поле.

В технической термодинамике обычно рассматриваются простые системы.

Характер взаимодействия между термодинамической системой и окружающей средой зависит также от свойств контрольной поверхности. Система называется *закрытой* (замкнутой), если контрольная поверхность непроницаема для вещества, т. е. между системой и средой отсутствует обмен массой (рис. 1, *а*, *в*). *Открытой* система называется в том случае, когда при взаимодействии через контрольную поверхность переходит вещество. Частным случаем открытой системы является так называемая *проточная* система, когда на одних участках контрольной поверхности вещество входит в систему, а на других — выходит из нее (рис. 1, *б*).

Термодинамическая система называется *изолированной*, если контрольную поверхность не могут пересекать ни потоки вещества, ни потоки энергии. Понятие изоляции является научной абстракцией, т. е. изоляция считается идеальной. Практически идеальной является только деформационная изоляция газа от обмена механической работой (при заключении его в жесткий сосуд или в цилиндр с закрепленным поршнем). Существуют также способы создания весьма совершенной тепловой изоляции. Иногда говорят о частично изолированных системах. При этом имеется в виду наличие обмена энергией лишь по некоторым из присущих системе степеней свободы. Системы, находящиеся в тепловой изоляции и не обменивающиеся с окружающей средой теплотой, называются *адиабатными*.

§ 4. Состояние термодинамической системы, параметры и уравнение состояния

Для любой термодинамической системы может быть указана совокупность некоторых физических величин, по которым можно отличить данную систему от других, а также проследить за изменениями, возникающими в данной системе при ее взаимодействии с окружающей

средой. Совокупность таких величин характеризует состояние системы. *Физические величины, значения которых однозначно определяются состоянием системы и не зависят от предыстории системы, называются параметрами состояния или функциями состояния системы.* При одинаковых состояниях одинаковые системы имеют равные значения одноименных параметров состояния. Иногда параметрами состояния называют величины, имеющие ясную физическую природу и доступные для непосредственного измерения приборами. Такими величинами являются, например, температура, давление, плотность газа, электрическое напряжение и др. Функциями состояния называют при этом величины более сложной природы, которые непосредственно не измеряются, но вычисляются. Их аргументами являются параметры состояния. Однако такое различие является условным; термины «параметр состояния», «функция состояния», а также «свойство системы» практически равнозначны.

Состояние термодинамической системы называется *равновесным* при условии отсутствия видимого (макроскопического) обмена веществом и энергией между различными частями системы.

При этом необходимо иметь в виду, что на микроскопическом уровне такой обмен происходит всегда непрерывно в связи с наличием теплового движения. Однако это движение при равновесном состоянии системы имеет одинаковую интенсивность в противоположных направлениях и на макроскопическом уровне поэтому не воспринимается.

Условием равновесности состояния является равномерное распределение по системе тех параметров, различие в которых является причиной обмена энергией. Так, для равновесия термодинамической системы во всех ее точках должны быть одинаковая температура и одинаковое давление. *Всякая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние, которое остается далее неизменным, пока система не будет выведена из него внешним воздействием.* Равновесное состояние следует отличать от *стационарного* состояния системы, при котором параметры также остаются неизменными во времени, но имеются потоки энергии или массы, как, например, при установившейся (стационарной) теплопроводности в твердом теле.

Методы классической термодинамики применимы только для исследования систем, находящихся в равновесных состояниях. Отсутствие равновесия внутри термодинамической системы приводит к сложной зависимости параметров состояния от времени и положения точки внутри системы, что делает невозможным применение термодинамических методов.

Не все параметры состояния равновесных систем являются взаимно независимыми величинами, причем число независимых параметров состояния системы всегда равно числу ее термодинамических степеней свободы. Поэтому равновесное состояние термодеформационной системы вполне определено, если заданы значения только двух параметров (например, температуры и давления). При этом все остальные параметры также приобретают вполне определенные значения, являясь физическими функциями независимых параметров. Поэтому всегда существует функциональная зависимость, связывающая значения па-

677992
ЛГОРОДСКАЯ
Областная
БИБЛИОТЕКА

раметров состояния, принятых в качестве независимых переменных, со значениями других параметров состояния.

Уравнения, выражающие связь между параметрами равновесного состояния термодинамической системы, называются уравнениями состояния.

Уравнение состояния термодинамической системы с двумя степенями свободы, связывающее значения давления p, температуры T и удельного объема v рабочего тела, можно представить в виде функциональной зависимости

$$f(p, v, T) = 0 \tag{1}$$

или

$$p = f(v, T). \tag{2}$$

Исходя из общих физических представлений, термодинамика дает возможность выявить условия, которым должны удовлетворять уравнения состояния термодинамических систем. Так, например, дифференцирование уравнения (2) дает

$$dp = (\partial p/\partial T)_v dT + (\partial p/\partial v)_T dv.$$

Индекс при производных полученного выражения указывает на параметр, при постоянном значении которого определяется данная производная.

Если принять условие постоянства давления $p = \text{const}$, то соотношение приобретает вид

$$0 = (\partial p/\partial T)_v dT_p + (\partial p/\partial v)_T dv_p,$$

откуда $$(\partial v/\partial T)_p \quad (\partial T/\partial p)_v \, (\partial p/\partial v)_T = -1. \tag{3}$$

Полученное соотношение между частными производными параметров часто называют дифференциальным уравнением состояния, а входящие в него частные производные — термодинамическими характеристиками рабочего тела.

Каждая термодинамическая характеристика, входящая в уравнение (3), имеет свой физический смысл. При расчетах удобнее использовать их величины, получаемые путем деления $(\partial v/\partial T)_p$ и $(\partial v/\partial p)_T$ на удельный объем газа v_0 при $T_0 = 277$ К и $p_0 = 101{,}325$ кПа или $(\partial p/\partial T)_0$ на давление p_0 при тех же условиях. Это дает коэффициент термического расширения

$$\alpha = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p; \tag{4}$$

коэффициент термической упругости

$$\gamma = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \tag{5}$$

и коэффициент изотермной сжимаемости

$$\beta_T = -\frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \tag{6}$$

Подстановка выражений (4), (5) и (6) в уравнение (3) показывает, что

$$\alpha = \gamma\beta_T p_0. \qquad (7)$$

Любое уравнение состояния рабочего тела должно удовлетворять не только условию (3), но и условию устойчивости (критерию стабильности). Применительно к термодеформационным системам это условие сводится к требованию

$$(\partial p/\partial v)_T < 0 \qquad (8)$$

и отражает стремление системы к состоянию равновесия. Действительно, увеличение удельного объема системы при постоянной температуре в соответствии с условием (8) должно приводить к уменьшению давления.

Так как производная $(\partial p/\partial v)_T$ всегда должна быть меньше нуля, то из соотношения (3) следует, что для всех веществ, встречающихся в природе, должно соблюдаться неравенство

$$(\partial v/\partial T)_p\,(\partial T/\partial p)_v > 0. \qquad (9)$$

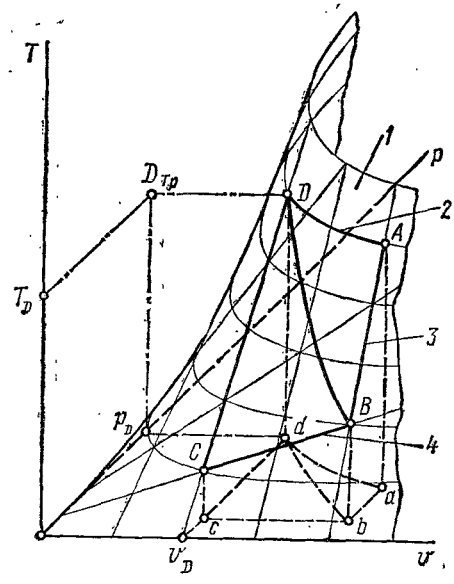

Рис. 2. Диаграмма состояния

И действительно, опыт показывает, что термическая расширяемость и упругость могут быть одновременно либо положительны, либо отрицательны. В первом случае состояние вещества называются нормальным, а во втором — аномальным. Одно и то же вещество в зависимости от физических условий может находиться как в нормальном, так и аномальном состояниях. Примером тому может служить вода, которая при давлении 0,1 МПа и температуре, меньшей 277 К, обладает аномальными свойствами, а при температуре выше 277 К — нормальными.

Уравнения состояния (1) термодинамических систем с двумя степенями свободы можно представить графически в виде некоторой поверхности, называемой термодинамической поверхностью или поверхностью состояний (рис. 2). Любое равновесное состояние системы изображается точкой, лежащей на этой поверхности (например, точкой D с координатами T_D; p_D; v_D). При неравновесном состоянии системы уравнение (1) должно быть дополнено координатой x точки, в которой замеряются параметры p, v и T, и значением момента времени t, когда производится замер этих параметров. Следовательно, уравнение (1) для неравновесного состояния системы можно записать в виде

$$f(p, v, T, x, t) = 0. \qquad (10)$$

Таким образом, в уравнение (10) входят мгновенные значения параметров в конкретной точке системы.

§ 5. Внутренняя энергия термодинамической системы

Любая термодинамическая система обладает определенным запасом энергии, некоторая доля которого зависит только от собственного (внутреннего) состояния системы. Другая часть полного запаса энергии системы может определяться взаимодействием рабочего тела системы с внешними силовыми полями окружающей среды (потенциальная энергия) либо представлять собой кинетическую энергию движения системы (как макроскопического объекта) относительно окружающей среды. Так, для земного наблюдателя полная энергия газа, хранящегося в баллоне летящего космического корабля, значительно больше энергии газа в баллоне корабля, стоящего на стартовой площадке, за счет подъема на значительную высоту в гравитационном поле и разгона до заданной скорости. При этом термодинамическое состояние самого газа, определяемое значениями его давления и температуры, может быть одинаковым.

Та часть полного запаса энергии термодинамической системы, которая не связана с положением системы в поле внешних сил и с движением самой системы относительно окружающей среды, называется внутренней энергией термодинамической системы.

Кинетическая и потенциальная энергии системы должны вводиться в термодинамические соотношения в виде самостоятельных выражений дополнительно к внутренней энергии. Внутренняя энергия системы является функцией ее состояния и может быть вычислена с помощью соответствующего уравнения состояния. Ее значение не зависит от того, каким образом (по какому пути) система достигла данного состояния.

§ 6. Термодинамические процессы

Термодинамическим процессом называется изменение состояния термодинамической системы в результате взаимодействия ее с окружающей средой.

Реальные процессы обмена энергией требуют для своего протекания некоторого нарушения равновесия между системой и окружающей средой. При этом вследствие возникновения потоков энергии внутри системы в ней также нарушается равновесие. Реальные процессы, нарушающие равновесное состояние системы, являются *неравновесными* процессами. В термодинамике изучаются только равновесные процессы. *Равновесными называют процессы, в ходе которых происходит лишь бесконечно малое отклонение состояния системы от равновесного.* В равновесном процессе система проходит непрерывный ряд бесконечно близких равновесных состояний, каждое из которых описывается уравнением состояния (1) и изображается соответствующей точкой (например, D) на термодинамической поверхности *1* диаграммы состояний (см. рис. 2). Эту точку называют изображающей, или фигуративной. Совокупность фигуративных точек образует на поверхности состояний *1* линию (в общем случае пространственную), называемую линией процесса.

В термодинамике широко используются графические методы анализа процессов. При этом удобнее использовать не пространственные трехмерные изображения состояний в виде линий процессов, а двумерные на координатных плоскостях, получаемые, например, в виде проекций линий сечений термодинамической поверхности плоскостями, перпендикулярными одной из координатных осей. Так, например, сечение поверхности *1* на рис. 2 плоскостями, перпендикулярными оси v, дает на плоскости pT изохорные процессы *3*:

$$P = f(T) \text{ при } v = \text{const}; \tag{11}$$

сечение плоскостями, перпендикулярными оси T, дает на плоскости pv изотермные процессы *2*:

$$p = f(v) \text{ при } T = \text{const} \tag{12}$$

и сечение плоскостями, перпендикулярными оси p, дает на плоскости (v, T) изобарные процессы *4*:

$$v = f(T) \text{ при } p = \text{const}. \tag{13}$$

В общем случае может быть получен термодинамический процесс и при иных условиях, например при отсутствии теплообмена с окружающей средой. В этом случае каждая точка такого процесса должна удовлетворять условию

$$f(p, v, T) = 0 \text{ при } dq = 0, \tag{14}$$

где q — удельное количество теплоты.

Такой процесс называется адиабатным.

Изображение термодинамических процессов на плоскости vp применяется весьма часто и называется vp-диаграммой или рабочей диаграммой процессов.

Таким образом, каждый термодинамический процесс системы, изображенный на плоскости, представляет собой последовательную совокупность равновесных состояний системы, выраженных в виде зависимости одного параметра от другого при постоянстве значения третьего параметра или при постоянстве каких-то других определенных условий.

Функциональная зависимость (10) отражает взаимосвязь между параметрами термодинамической системы при ее неравновесных состояниях и поэтому оказывается справедливой только для выбранного мгновения времени. При других мгновениях времени значения всех (или некоторых) параметров оказываются другими, с иной взаимосвязью между ними. Характер изменения тех или иных параметров во времени обычно называется переходным процессом системы. Например, $p = f(t_{вр})$, $v = f(t_{вр})$ или $T = f(t_{вр})$. Каждая точка такого процесса характеризует неравновесное состояние системы, а сам переходный процесс является последовательной во времени совокупностью неравновесных состояний выраженных зависимостью от времени определенных параметров. Переходные процессы в термодинамике не рассматриваются.

Существенное значение для анализа работы тепловых машин имеют круговые (замкнутые) термодинамические процессы.

Круговым называется такой процесс, в результате которого термодинамическая система, выйдя из некоторого состояния, снова приходит в такое же состояние. При этом все параметры состояния принимают первоначальные значения. Круговой (замкнутый) процесс носит название **термодинамического цикла**.

На любой из координатных плоскостей и на термодинамической поверхности цикл изображается замкнутым контуром.

Для исследования термодинамических процессов используются не только *vp*-диаграммы. Для получения сведений об изменении величин, не отраженных на этой диаграмме, применяются и другие диаграммы, характеризующие взаимосвязь других параметров термодинамической системы.

Глава II
ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 7. Первый закон термодинамики как форма закона сохранения и превращения энергии

Термодинамический метод исследования основан на использовании всеобщего закона сохранения и превращения энергии. Вместе с тем следует отметить, что теория относительности устанавливает эквивалентность взаимных превращений не только энергии, но и массы в соответствии с уравнением $\Delta E = c^2 \Delta m$. Поэтому следовало бы говорить о законе сохранения и превращения массы и энергии. Однако в процессах, рассматриваемых в технической термодинамике, изменения энергии таковы, что сопровождающее их относительное изменение массы, выражаемое отношением $\Delta m/m = \Delta E/E = \Delta E/(mc^2)$, оказывается пренебрежимо малым. Поэтому масса закрытой термодинамической системы принимается неизменной и учитывается только изменение энергии. В изолированной термодинамической системе энергия может передаваться от одних тел к другим, но ее общее количество остается неизменным. Однако в термодинамике рассматриваются системы, обменивающиеся энергией с окружающей средой (рис. 3, *а*). Чтобы использовать закон сохранения и превращения энергии для этого

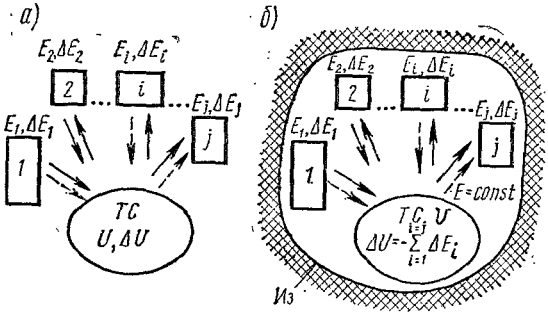

Рис. 3. Термодинамическая система:
а — закрытая; *б* — расширенная; *ТС* — термодинамическая система; *Из* — изоляция; *1, 2, ..., i, ..., j* — тела окружающей среды

случая, следует рассмотреть так называемую *расширенную* систему с включением в нее не только рассматриваемой термодинамической системы *ТС*, но и тех тел *1, 2, ..., j* окружающей среды, с которыми происходит обмен энергией. Такая расширенная система (рис. 3, *б*) в целом может рассматриваться в качестве изолированной, и в применении к ней закон сохранения энергии может быть аналитически записан в виде уравнения

$$U+\sum_{i=1}^{i=j} E_i = E = \text{const}, \tag{15}$$

где E — полная энергия рассматриваемой расширенной системы; U — внутренняя энергия термодинамической системы; E_i — энергия i-го тела окружающей среды; j — общее число таких тел.

Если ΔU и ΔE_i — соответствующие изменения энергий в результате термодинамических процессов, то с учетом уравнения (15) для изолированной системы

$$\Delta U+\sum_{i=1}^{i=j} \Delta E_i = 0. \tag{16}$$

Если допустить, что каждое из j тел окружающей среды взаимодействует только с термодинамической системой, то изменение энергии каждого i-го тела ΔE_i окажется равным количеству воздействия Q_i этого тела на систему, поэтому

$$\Delta E_i + Q_i = 0. \tag{17}$$

С учетом полученного соотношения уравнение (16) получит вид

$$\Delta U - \sum_{i=1}^{i=j} Q_i = 0.$$

В общем случае каждое из тел может одновременно оказывать на термодинамическую систему воздействия различных родов. Воздействия одного рода, исходящие от различных тел, производят в термодинамической системе качественно одинаковые изменения. Поэтому классификация внешних воздействий производятся по родам взаимодействия, т. е. по формам обмена энергией. В связи с этим при составлении баланса энергии термодинамической системы алгебраически суммируются количества воздействий, исходящих от всех окружающих тел, только одного рода; сумма эта составляет общее количество воздействия данного рода со стороны окружающей среды на термодинамическую систему. При этом можно не рассматривать конкретные свойства тел окружающей среды и учитывать лишь количества воздействий различных родов от каждого i-го тела, изменяющие внутреннюю энергию системы (рис. 4, *а*).

Если n — общее число взаимодействий, т. е. число термодинамических степеней свободы системы, то

$$\Delta U = \sum_{i=1}^{i=j} Q_i = \sum_{i=1}^{i=j} (Q_{i1}+Q_{i2}+\ldots+Q_{ik}+\ldots+Q_{in}) = \sum_{k=1}^{k=n}\sum_{i=1}^{i=j} Q_{ik}. \tag{18}$$

где k — обозначение рода взаимодействия.

Обозначим через Q_k полученное системой суммарное количество воздействия k-го рода, тогда

$$Q_k = \sum_{i=1}^{i=j} Q_{ik} = Q_{1k} + Q_{2k} + \ldots + Q_{ik} + \ldots + Q_{jk}.$$

В этом случае уравнение первого закона термодинамики, пригодное для любых термодинамических систем, получит вид

$$\Delta U - \sum_{k=1}^{k=n} Q_k = 0. \qquad (19)$$

Следовательно, первый закон термодинамики для произвольной термодинамической системы, обладающей многими степенями свободы может быть сформулирован так: *изменение внутренней энергии термодинамической системы равно алгебраической сумме внешних воздействий.*

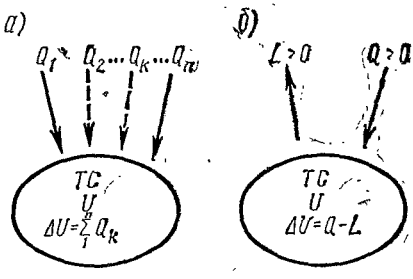

Рис. 4. Внешние воздействия на термодинамическую систему:
а — *n* родов взаимодействий; *б* — теплоты и работы

Применяя первый закон термодинамики к системам определенного класса, обычно вводят специальные названия для взаимодействий различных родов, используют отдельные обозначения для соответствующих количеств воздействий и устанавливают правила знаков, характеризующие направление воздействий. Так, в технической термодинамике количество термического воздействия (количество теплоты) обозначается Q и считается положительной величиной, когда в результате теплового взаимодействия внутренняя энергия системы возрастает.

Остальные воздействия называются работой (механической или немеханической). В технической термодинамике отдельно рассматривают работу объемной деформации системы и работу, не связанную с объемной деформацией. Механическая работа, совершаемая при объемной деформации и вызывающая изменение объема системы, обозначается L.

Работа считается положительной величиной, когда в результате деформации системы происходит уменьшение ее внутренней энергии, т. е. когда система совершает работу над окружающей средой (рис. 4, *б*). Такое же правило знаков применяется и для других видов работ, в связи с чем знаки количества нетермических воздействий всегда противоположны знакам количеств соответствующих работ.

С учетом введенных обозначений и правила знаков уравнение первого закона термодинамики для термодеформационной системы получит вид

$$\Delta U = Q - L. \qquad (20)$$

Следовательно, *изменение внутренней энергии термодинамической системы равно разности между количеством теплоты и работой.*

Все величины, входящие в уравнения (19) и (20) первого закона термодинамики, имеют один физический смысл — это количества энергии, выражаемые в джоулях (Дж).

Уравнение (20) определяет изменения в термодинамической системе, происшедшие в результате всего термодинамического процесса. Часто бывает необходимо рассматривать изменения, происходящие в результате элементарного, бесконечно малого процесса, когда теплота, работа и, следовательно, изменение внутренней энергии системы бесконечно малы. Пусть dU — бесконечно малое изменение внутренней энергии, dQ — элементарное количество теплоты и dL — элементарная работа, тогда

$$dU = dQ - dL. \tag{21}$$

В тех случаях, когда термодинамическая система представляет собой однородное рабочее тело, все свойства которого не изменяются от точки к точке, бывает удобно в расчетах использовать удельные величины: удельную энергию, удельную теплоту и удельную работу.

Удельная величина представляет собой отношение физической величины к массе тела, составляющего систему. Удельные величины обозначаются строчными буквами:

$u = U/m$ — удельная внутренняя энергия, Дж/кг;

$q = Q/m$ — удельное количество теплоты, Дж/кг;

$l = L/m$ — удельная работа, Дж/кг.

Уравнение первого закона термодинамики для однородной термодеформационной системы, участвующей в элементарном термодинамическом процессе, для удельных величин получит вид

$$du = dq - dl. \tag{22}$$

§ 8. Работа. Свойства работы как формы обмена энергией

Техническая термодинамика рассматривает в основном термодеформационные системы, рабочими телами которых являются газы и пары.

Чтобы определить работу деформации замкнутой неподвижной системы с однородным газообразным (или жидким) рабочим телом, следует рассмотреть бесконечно малое расширение объема V занимаемого рабочим телом, в элементарном термодинамическом процессе (рис. 5).

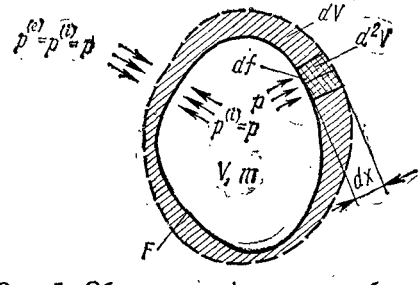

Рис. 5. Объемная деформация рабочего тела

Газ, заключенный в оболочку, способную деформироваться без сопротивления, имеет давление p и находится в равновесии с окружающей средой. При бесконечно малом расширении газа оболочка (контрольная поверхность) системы смещается в сторону окружающей среды на

бесконечно малое расстояние dx, которое может быть различным на разных участках поверхности. При этом на каждом участке с элементарной площадью df поверхности F бесконечно малая сила pdf совершает над окружающей средой бесконечно малую работу $pdfdx$. Для вычисления элементарной работы, совершаемой всей термодинамической системой, необходимо вычислить интеграл по всей поверхности F, поэтому

$$dL = \int_F pdf\,dx.$$

Ввиду сравнительно малых размеров систем, рассматриваемых в технической термодинамике, давление p можно принимать не зависящим от положения элементарной площадки на поверхности. Однако это условие не всегда справедливо. Например, в твердых телах напряжение зависит от положения и ориентации площадки, а в такой термодинамической системе, как атмосфера, давление воздуха меняется с высотой. В подобных случаях условие постоянства давления неприменимо.

Произведение $dfdx$, остающееся в подынтегральном выражении, при $p = \text{const}$ представляет собой бесконечно малую часть приращения объема системы d^2V, так что

$$dL = p\int_F df\,dx = p\int_F d^2V.$$

Интегрирование по поверхности F дает элементарное приращение объема системы dV при деформации, поэтому

$$dL = pdV.$$

Разделив полученное выражение на массу m однородного рабочего тела, заключенного в объеме V, получим выражение для элементарной удельной работы объемной деформации:

$$dl = dL/m = (pdV)/m = pd\,(V/m) = pdv, \qquad (24)$$

где $v = V/m$ — удельный объем рабочего тела.

В ходе конечного термодинамического процесса давление в общем случае не остается постоянным, поэтому для вычисления работы процесса требуется интегрирование выражения (24) по всему процессу. Если *1* — начальное состояние системы и *2* — конечное состояние, то удельная работа процесса *1-2*

$$l = \int_1^2 dl = \int_1^2 pdv. \qquad (25)$$

Абсолютное давление — существенно положительная величина, поэтому знак dl определяется знаком dv: при $dv > 0$ (расширение системы) работа производится системой над окружающей средой и считается положительной, при $dv < 0$ (сжатие системы) работа совершается окружающей средой над системой и считается отрицательной.

Для вычисления интеграла (25) необходимо знать зависимость давления в системе от ее объема в ходе данного термодинамического процесса (рис. 6, *а*)

$$p = p(v). \tag{26}$$

Эта зависимость, определяемая характером термодинамического процесса, называется **уравнением процесса** в переменных v, p. Площадь заштрихованной полоски, равная pdv в масштабе диаграммы, представляет собой бесконечно малое количество работы на элементарном участке процесса *1-2*, а вся площадь под кривой процесса представляет собой полную работу процесса *1-2*.

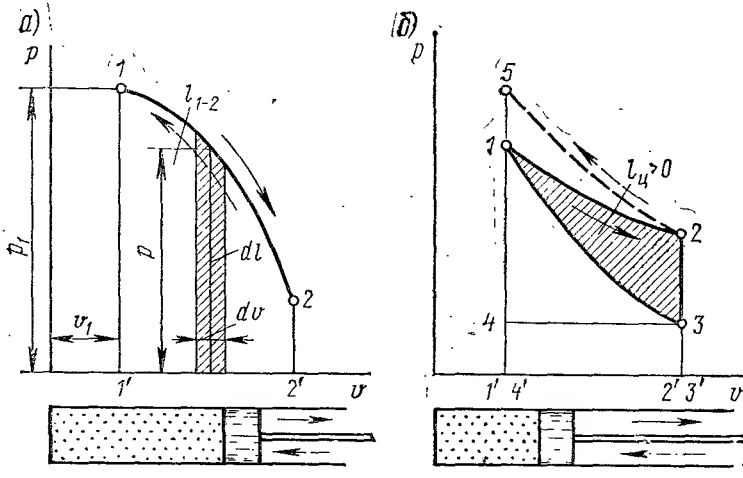

Рис. 6. Рабочие диаграммы термодинамических процессов:
а — графическое определение работы; *б* — термодинамический цикл и работа цикла

Важнейшим свойством работы как формы обмена энергией является ее зависимость от характера термодинамического процесса.

Для термодинамических систем, обладающих более чем одной степенью свободы, вид уравнения процесса (26) определяется не только деформационным воздействием, которое непосредственно отражено в уравнении через изменение объема, но и одновременно протекающим термическим воздействием, т. е. теплообменом (а для сложных систем также и другими воздействиями). Это выражается зависимостью давления от двух переменных — объема и, например, температуры, а действительная линия такого процесса представляет собой пространственную кривую в координатах p, v, T (см. рис. 2). Одно и то же конечное состояние системы может быть достигнуто в ходе различных термодинамических процессов, изображающихся различными пространственными линиями на поверхности состояний p, v, T. Проекции этих линий на плоскость vp различны, так же как и уравнения процессов (26). В связи с этим различные термодинамические процессы при одинаковых начальном и конечном состояниях дают различные количест-

ва работы, которыми система в этих процессах обменивается с окружающей средой.

Так, например, работа процесса *1-2-3* больше работы процесса *1-3*, а работа процесса *2-3* равна нулю (рис. 6, *б*).

Таким образом, *работа термодинамического процесса не может быть вычислена по начальному и конечному состояниям системы, она является функцией характера термодинамического процесса, а не состояния системы.* В связи с этим не может существовать функция, выражающая работу только через параметры состояния, и элементарная работа не обладает математическими свойствами полного дифференциала. Это бесконечно малое (элементарное) количество энергии, переданной рабочим телом окружающей среде определенным способом.

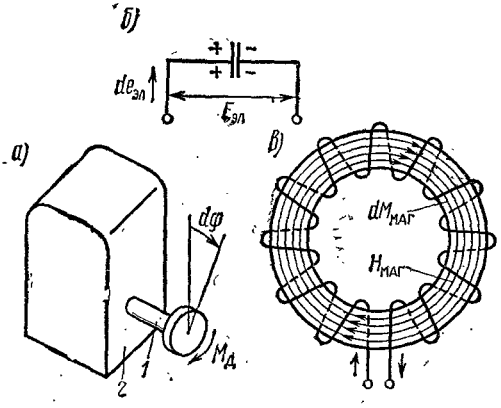

Рис. 7. Термодинамические системы с недеформационной работой:

а — работа крутящего момента; *б* — электрическая работа при заряде конденсатора; *в* — магнитная работа при намагничивании тороидального сердечника

Зависимость работы от характера процесса приводит к ряду важных физических и математических следствий. Действительно, если подынтегральное выражение не является полным дифференциалом некоторой функции, то интеграл по замкнутому контуру от такого выражения в общем случае не равняется нулю. Следовательно, при замкнутом термодинамическом процессе (цикле) *1-2-3-1* (рис. 6, *б*) система получает от окружающей среды (или отдает ей) некоторое конечное количество энергии в форме работы $l_ц$, причем в состоянии системы никаких изменений не произойдет:

$$l_ц = \oint dl = \oint p dv \neq 0. \qquad (27)$$

Графически указанная работа выражается площадью, ограниченной замкнутой кривой *1-2-3-1*, полученной в результате алгебраического суммирования положительных (при $dv > 0$) и отрицательных (при $dv < 0$) площадей, соответствующих процессам расширения и сжатия.

При термодинамическом анализе более сложных систем необходимо учитывать немеханические виды работ, а также механическую работу при деформациях других видов (помимо объемной). Так, например, вал *1* машины *2* при повороте на элементарный угол $d\varphi$ (рис. 7, *а*) совершает механическую работу

$$dL_м = M_д d\varphi, \qquad (28)$$

где $M_д$ — крутящий момент, равный моменту сопротивления машины.

Электрическая работа, являющаяся работой переноса заряда, совершается в электрической цепи (рис. 7, *б*), например, при зарядке аккумулятора или при разрядке конденсатора. Она равна произведению напряженности $E_{эл}$ электрического поля, в котором переносится заряд (или напряжению на зажимах устройства), на количество перенесенного электричества $de_{эл}$. Следовательно,

$$dL_{эл} = E_{эл}de. \tag{29}$$

Магнитная работа (работа намагничивания магнетика в магнитном поле) производится при изменении силы тока в катушке (рис. 7, *в*). При этом изменяются напряженность магнитного поля $H_{маг}$ и намагниченность сердечника, измеряемая магнитным моментом $M_{маг}$. Если не учитывать работу, пошедшую на создание магнитного поля в объеме сердечника, то работа изменения намагниченности материала сердечника, рассматриваемого в качестве термодинамической системы, определится произведением:

$$dL_{маг} = H_{маг}dM_{маг}. \tag{30}$$

Таким образом, работа (28) имеет механическую природу, но не является работой объемной деформации, а работы (29) и (30) являются немеханическими.

§ 9. Потенциалы и координаты термодинамических взаимодействий. Энтропия

Формулы (24), (28), (29) и (30), определяющие количество работы и полученные для различных форм передачи энергии, оказываются сходными друг с другом и представляют собой произведение некоторой физической величины на изменение другой.

В качестве первого сомножителя выступают величины, которые выполняют роль движущего фактора соответствующего процесса обмена энергией. Процессы обмена энергией в форме работы возникают только при наличии определенной разности сил pf, моментов M, напряженности электрического поля $E_{эи}$ между системой и окружающей средой. Интенсивность процессов тем больше, чем больше абсолютное значение этой разности, а направление передачи энергии определяется тем, где больше значение соответствующей величины: в системе или в окружающей среде.

В качестве второго сомножителя в формулах, определяющих работу, стоит изменение величины, по которой можно судить о наличии самого процесса взаимодействия системы с окружающей средой.

В механике величины первого вида получили название обобщенных сил X_k, а второго рода — обобщенных координат x_k. При этом механическая работа любого вида может быть выражена как произведение обобщенной силы X_k на изменение обобщенной координаты dx_k:

$$dL_k = X_k dx_k. \tag{31}$$

В силу исторических причин величины, характеризующие движущие причины обмена немеханической работой, были в физике названы **потенциалами** P, причем потенциал некоторого силового поля равен обобщенной силе, действующей в этом поле, взятой с обратным знаком:

$$P_k = -X_k. \tag{32}$$

Используя единые обозначения потенциалов и обобщенных координат, можно выразить работу любого вида как

$$dL_k = -P_k dx_k. \tag{33}$$

В термодинамике *потенциалами взаимодействия того или иного рода называют физические величины, различие значений которых в системе и окружающей среде является причиной возникновения взаимодействия данного рода.*

Так, например, давление, взятое с обратным знаком, является потенциалом объемного деформационного взаимодействия, напряженность электрического поля — потенциалом электрического взаимодействия и т. д.

В формулу (33) входит **абсолютное значение** потенциала. При увеличении разности потенциалов системы и окружающей среды увеличивается интенсивность процессов обмена энергией и уменьшается время, в течение которого передается данное количество энергии. При равновесном состоянии системы и в равновесном процессе значения каждого из потенциалов одинаковы во всех точках системы. Поэтому при разделении системы на несколько частей (без обмена энергией) значение потенциалов в этих частях не изменяется. Параметры состояния системы, обладающие таким свойством, называют *интенсивными*.

Физические величины, характеризующие наличие взаимодействия того или иного рода, называются координатами термодинамического состояния данного рода. Важнейшим свойством координаты состояния является однозначная связь изменения координаты с наличием взаимодействия данного рода. Это означает, что соответствующая координата обязательно изменяется только при наличии взаимодействия данного рода. Если взаимодействие данного рода отсутствует, то координата остается постоянной и иные, не соответствующие данной координате воздействия не могут изменить ее значение. Это свойство координат состояния проявляется при равновесных термодинамических процессах. При неравновесных процессах имеются исключения из этого правила.

Другое важное для термодинамики свойство координат состояния следует из формулы (33) и свидетельствует о том, что количество воздействия в элементарном процессе всегда пропорционально изменению соответствующей координаты и совпадает с ним по знаку. Координаты относятся к числу так называемых *экстенсивных* параметров состояния. При разделении системы на части абсолютная величина координаты оказывается пропорциональной размеру каждой части и коли-

честву вещества в ней. Следует при этом отметить, что в однородной системе такие экстенсивные параметры, как объем, заряд, будучи разделены на массу или площадь поверхности, становятся удельными или поверхностными величинами и получают одинаковые значения для всех частей системы. В связи с этим такие параметры приобретают свойства интенсивных параметров.

Опыт изучения тепловых явлений в термодинамических системах привел к выводу о существовании потенциала и координаты также в термическом взаимодействии. Действительно, разность температур двух тел является единственной причиной возникновения теплообмена между ними. Интенсивность теплообмена тем выше, чем больше разность температур между системой и окружающей средой. Таким образом, *температура в полной мере обладает свойствами потенциала термического взаимодействия.*

Однако поиск координаты термического состояния оказался задачей достаточно сложной в связи с тем, что соответствующая физическая величина не оказывает непосредственного макроскопического воздействия на приборы или на органы чувств человека. Лишь в 1854 г. в результате теоретического анализа изменений, наблюдаемых в термодинамических системах, Р. Клаузиус нашел способ определения значения соответствующей координаты, названной им в 1862 г. энтропией S.

Энтропия обладает всеми свойствами координаты термодинамического состояния. Так, в равновесных процессах при наличии теплового взаимодействия энтропия обязательно изменяется и остается постоянной только при отсутствии теплообмена (в адиабатном равновесном процессе $dS = 0$). Количество термического воздействия, т. е. количество теплоты dQ в элементарном равновесном термодинамическом процессе, пропорционально изменению энтропии, а множителем пропорциональности служит потенциал термического взаимодействия — термодинамическая температура T.

Таким образом, количество термического воздействия, т. е. количество теплоты, может быть представлено в форме, аналогичной выражению (33), в виде произведения:

$$dQ = TdS \tag{34}$$

или для удельного количества теплоты

$$dq = Tds. \tag{35}$$

Энтропия S системы выражается в Дж/К, а удельная энтропия s однородного рабочего тела — в Дж/ (кг · К)

С микрофизической точки зрения энтропия является количественной мерой хаотичности, беспорядочности теплового движения. Увеличение энтропии соответствует уменьшению упорядоченности в расположении микрочастиц и в распределении энергии между ними. Количественная связь между микрофизическими характеристиками вещества и энтропией как макроскопической величиной устанавливается методами статистической термодинамики.

§ 10. Теплота. Свойства теплоты как формы обмена энергией

Количество теплоты dq в элементарном равновесном термодинамическом процессе определяется произведением термодинамической температуры T на бесконечно малое изменение энтропии ds (35). Алгебраический знак количества теплоты совпадает при этом со знаком изменения энтропии: при подводе теплоты к системе ($dq > 0$) ее энтропия увеличивается ($ds > 0$), при отводе теплоты ($dq < 0$) энтропия уменьшается ($ds < 0$).

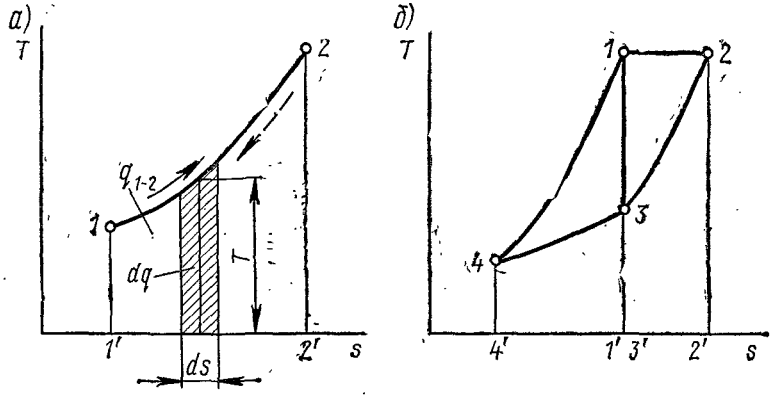

Рис. 8. Энтропийная sT-диаграмма:
а — процесса; *б* — цикла

В произвольном термодинамическом процессе температура в общем случае может изменяться как под влиянием теплообмена, так и под влиянием обмена работой. Поэтому для вычисления полной теплоты процесса необходимо произвести интегрирование выражения (35) от начального *1* до конечного *2* состояний системы

$$q = \int_1^2 dq = \int_1^2 T ds. \qquad (36)$$

Чтобы осуществить такое интегрирование, необходимо знать функциональную связь температуры с энтропией в виде уравнения процесса

$$T = T(s). \qquad (37)$$

Графическое изображение этого уравнения (рис. 8) называется энтропийной *sT-диаграммой* процесса. Площадь заштрихованной полоски на энтропийной диаграмме (рис. 8, *а*) процесса *1-2* определяется произведением Tds и поэтому представляет собой бесконечно малое количество теплоты dq на элементарном участке процесса. Площадь под кривой *1-2* (линией процесса) представляет теплоту процесса *1-2*, т. е. полное количество теплоты, передаваемое между системой и окружающей средой в процессе *1-2*. В связи с этим энтропий-

ную sT-диаграмму часто называют тепловой диаграммой процесса.

Переход системы из начального состояния *1* в конечное *2* может происходить в различных термодинамических процессах, с различными законами изменения температуры в ходе процесса. Это дает различные формы кривых (37) на энтропийной диаграмме и говорит о том, что количество теплоты произвольного процесса *1-2* не может быть вычислено по начальному *1* и конечному *2* состояниям системы, так как количество теплоты не является функцией состояния системы и зависит от характера термодинамического процесса. Следовательно, элементарное количество теплоты dq не может быть получено дифференцированием какой-либо функции состояния и поэтому не обладает свойствами полного дифференциала.

Интегрирование выражения (27) по замкнутому контуру (рис. 8, *б*) в общем случае не дает нулевого результата: $\oint dq = \oint T ds = q_ц \neq 0$, т. е. площадь внутри замкнутой кривой, полученная с учетом алгебраических знаков площадей под отдельными участками кругового процесса (плюс для подвода теплоты при $ds > 0$ и минус для отвода теплоты при $ds < 0$), не равна нулю и дает теплоту цикла $q_ц$.

Между свойствами теплоты и работы как двух количеств, выражающих различные формы обмена энергией, имеется большое сходство. Это обусловлено тем, что обе величины выражают лишь различные стороны общего свойства материи (энергии), проявляющегося при обмене движением в различных его формах. Однако между теплотой и работой имеется и принципиальное различие, вызванное различием между направленным и хаотическим движениями материи. Это различие проявляется в неравновесных процессах и составляет содержание второго закона термодинамики.

§ 11. Уравнение первого закона термодинамики для закрытых и открытых термодинамических систем

Закон сохранения и превращения энергии, аналитическим выражением которого для термодинамических систем является уравнение (22), соблюдается как в равновесных, так и в неравновесных термодинамических процессах.

При равновесных процессах оказывается возможным выразить элементарные количества теплоты и работы через параметры состояния термодинамической системы в виде произведений (24) и (35).

Путем подстановки этих выражений в уравнение (22) и учета возможных работ (33) немеханического характера можно получить уравнение первого закона термодинамики для равновесных термодинамических процессов в закрытой термодинамической системе в виде

$$du = T ds - p dv - \sum_{k=1}^{k=n} X_k \, dx_k, \qquad (38)$$

где $\sum_{k=1}^{k=n} X_k dx_k$ — сумма работ немеханического характера, совершаемая системой.

Если работы немеханического характера отсутствуют, то

$$du = Tds - pdv. \tag{39}$$

Это уравнение называют основным термодинамическим тождеством.

Как теплота, так и работа, стоящие в правой части этого тождества, не являются функциями состояния системы. Определенные их количества «появляются» и «существуют» только в ходе процесса обмена энергией между окружающей средой и системой и характеризуют изменение энергии системы, вызванное разными по своей физической природе способами взаимодействия. Обмен энергией в форме работы приводит к изменению объема, а в форме теплоты — к изменению энтропии.

Внутренняя энергия в отличие от теплоты и работы является свойством системы, параметром ее состояния и может рассматриваться в качестве функции других параметров состояния, принятых за независимые переменные. Бесконечно малое изменение этой функции du обладает свойствами полного дифференциала, поэтому интегрирование du от начального до конечного состояния системы в некотором процессе сводится к вычислению разности значений внутренней энергии в этих двух состояниях

$$\Delta u = \int_1^2 du = u_2 - u_1 \tag{40}$$

независимо от характера термодинамического процесса.

Если система совершает круговой процесс (цикл), то соответствующий интеграл по замкнутому контуру равен нулю:

$$\Delta u_ц = \int_1^2 du = u_1 - u_1 = 0, \tag{41}$$

т. е. внутренняя энергия системы в результате кругового процесса (цикла) не изменяется.

Для конечного термодинамического процесса *1-2* (рис. 8) уравнение первого закона термодинамики может быть получено интегрированием уравнения (39). В этом случае

$$\int_1^2 du = \int_1^2 Tds - \int_1^2 pdv,$$

или с учетом выражений (25), (36) и (40)

$$\Delta u = q - l. \tag{42}$$

Прибавив и отняв из правой части тождества (39) произведение vdp, тождеству можно придать вид

$$d(u + pv) = Tds + vdp. \tag{43}$$

Сумма

$$i = u + pv \tag{44}$$

является функцией параметров состояния и поэтому сама определяется только состоянием системы.

Функция состояния I (для массы m) или i была введена в термодинамику Каммерлинг-Оннесом и названа энтальпией или удельной энтальпией.

Энтальпию удобно применять в различных теплотехнических расчетах. Так, например, для процесса при $p = \text{const}$ в соответствии с выражениями (43) и (36) $di = Tds = dq$, или после интегрирования $\Delta i = i_2 - i_1 = q$.

Следовательно, изменение энтальпии в процессе при $p = \text{const}$ определяет теплообмен системы с окружающей средой, что и характеризует ее физический смысл в этом процессе.

Подстановка выражения (44) в уравнение (43) приводит последнее к виду

$$di = Tds + vdp \qquad (45)$$

или с учетом выражения (35)

$$dq = di - vdp. \qquad (46)$$

Полученное уравнение является вторым видом уравнения первого закона термодинамики.

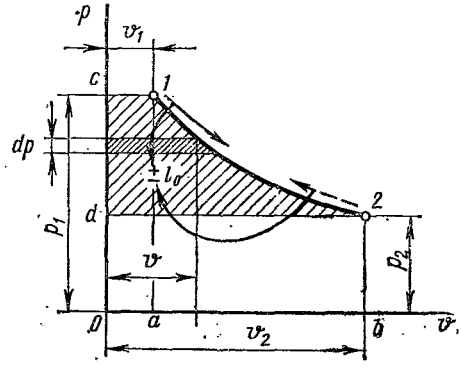

Рис. 9. Определение удельной располагаемой работы l_0 и ее знака с помощью vp-диаграммы

Произведение vdp, входящее в выражения (43), (45) и (46), на vp-диаграмме представляет собой площадку (рис. 9) и определяет некоторую элементарную работу, которая в отличие от работы процесса называется располагаемой работой и в дальнейшем обозначается L_0 (для массы m) или l_0. Таким образом, для элементарного и конечных процессов соответственно

$$dl_0 = -vdp; \quad l_0 = -\int_1^2 vdp. \qquad (47)$$

С учетом выражения (46) уравнению (44) может быть придан вид

$$dq = di + dl_0. \qquad (48)$$

Располагаемая работа в координатах v, p для процесса *1-2* (рис. 9) определяется пл. *c12d*. В самом деле,

$$\text{пл. } c\,12d = \int_1^2 -vdp = \int_1^2 dl_0 = l_0.$$

Алгебраический знак располагаемой работы определяется знаком минус, стоящим в самом выражении (47), и знаком dp. Если $dp < 0$ (падение давления), располагаемая работа положительна (процесс *1-2*); если $dp > 0$ (повышение давления), располагаемая работа отрицательна (процесс *2-1*).

Можно показать, что располагаемая работа является работой, совершаемой открытой термодинамической системой, т. е. потоком вещества (рабочего тела), периодически или непрерывно проходящим через машину при отсутствии изменения кинетической энергии потока. Так, линия *c-1* (рис. 9) соответствует процессу наполнения цилиндра поршневой машины-двигателя рабочим телом. Применительно к паровым турбомашинам этот процесс является процессом получения рабочего тела (испарение воды в котле).

Линия *2-d* соответствует процессу выталкивания рабочего тела из цилиндра, а для паровой турбомашины — возврату рабочего тела в исходное состояние (конденсация пара). Наконец, линия *1-2* является собственно процессом расширения рабочего тела в машине.

Так как на линиях *c-1* и *1-2* $dv > 0$, то работа, связанная с поступлением рабочего тела в машину и расширением *1-2*, положительна. На линии *2-d*, где $dv < 0$, работа отрицательна. Алгебраическая сумма названных трех работ графически равна заштрихованной площади *c12d*, которая и представляет собой работу рассмотренных машин с учетом процессов, соответствующих поступлению и удалению рабочего тела из них в окружающую среду, т. е. работу открытой термодинамической системы.

Из диаграммы (рис. 9), следует, что

$$l_0 = \text{пл. } c12d = \text{пл. } 0c1a + \text{пл. } a12b - \text{пл. } 0d2b = p_1v_1 + \int_1^2 p\,dv - p_2v_2 = p_1v_1 + l - p_2v_2,$$

откуда работа процесса *1-2* $l = l_0 - p_1v_1 + p_2v_2$. Подстановка полученного выражения в уравнение (42) дает

$$q = u_2 - u_1 + l_0 - p_1v_1 + p_2v_2,$$

или $q = (u_2 + p_2v_2) - (u_1 + p_1v_1) + l_0$. С учетом (44) уравнение первого закона термодинамики получает вид

$$q = i_2 - i_1 + l_0 = \Delta i + l_0 \qquad (49)$$

и для элементарного процесса совпадает с ранее полученным уравнением (48) в результате формального введения понятия энтальпии.

Гельмгольц ввел в термодинамику функцию F, названную им свободной энергией. Для ее получения в выражении (39) следует прибавить и вычесть $s\,dT$. Это дает $du - T\,ds - s\,dT = -p\,dv - s\,dT$,

или

$$d(u - Ts) = -p\,dv - s\,dT.$$

Свободная энергия

$$F = u - Ts, \quad dF = d(u - Ts) \qquad (50)$$

определяется значениями только параметров состояния и поэтому сама является функцией состояния. С учетом (50) уравнение первого закона термодинамики можно представить в виде

$$dF = -p\,dv - s\,dT. \qquad (51)$$

Гиббс предложил использовать при тепловых расчетах изотермно-изобарный потенциал G, называемый свободной энтальпией. Его можно получить, если уравнение (45) представить в виде

$$di - Tds - sdT = vdp - sdT,$$

откуда

$$d(i - Ts) = vdp - sdT.$$

Изотермно-изобарный потенциал

$$dG = d(i - Ts); \quad G = i - Ts \tag{52}$$

также определяется только параметрами состояния и поэтому является функцией состояния.

С учетом (51) уравнению первого закона термодинамики может быть придан вид

$$dG = vdp - sdT. \tag{53}$$

Анализ выражений (39), (45), (50) и (53) показывает, что $u = f(s, v)$; $i = f(s, p)$; $F = f(T, v)$; $G = f(T, p)$. Знание этих функций дает возможность с помощью обычных математических преобразований находить зависимости между основными параметрами состояния, поэтому такие функции были названы характеристическими.

Выражения (39), (45), (50) и (53) равноценны между собой, и выбор того или иного из них определяется конкретными условиями решаемой задачи.

Так, например, первый закон термодинамики (49) применим для анализа как закрытых, так и открытых термодинамических систем, способных обмениваться с окружающей средой теплотой, работой и веществом (массой).

Энергия E открытой системы (см. рис. 1, *б*) изменяется за счет взаимодействия с окружающей средой в виде теплоты δQ, технической работы $\delta L_т$, массообмена δm. Поступающая в систему через контрольную поверхность масса обладает запасом удельной внутренней u, удельной кинетической $w^2/2$ и удельной потенциальной (в поле тяготения) gh энергии так, что полный запас удельной энергии $u + w^2/2 + gh$. Кроме того, при вводе массы в систему совершается работа, равная произведению силы pf на перемещение x, или $pfx = pV$ (для удельной величины pv).

С учетом перечисленных изменений энергии открытой термодинамической системы уравнение первого закона термодинамики можно представить в виде

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \delta Q - \delta L_т + (u + pv + w^2/2 + gh)\delta m,$$

или с учетом (44)

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \delta Q - \delta L_т + (i + w^2/2 + gh)\delta m.$$

В случае стационарного потока вещества (такие открытые системы называются проточными) энергия системы не изменяется: $\Delta E = 0$ и

$$q = i_2 - i_1 + g(h_2 - h_1) + \frac{1}{2}(w_2^2 - w_1^2) + l_т,$$

или для бесконечно малого процесса

$$dq = di + d(w^2/2) + gdh + dl_т. \qquad (54)$$

Кинетическая и потенциальная энергии потока вещества, которыми обменивается система с окружающей средой, могут быть полностью превращены в работу, поэтому удельная располагаемая работа открытой системы представляет собой сумму этих видов энергии и работы

$$l_0 = l_т + \Delta(w^2/2) + gh \qquad (55)$$

и тогда уравнение (54) приводится к виду (49).

Уравнение (54) следует использовать также и в тех случаях, когда состояние рабочего тела во всех точках открытой системы периодически и одновременно становится идентичным предшествующим состояниям в тех же точках. В связи с этим уравнение (55) применимо для анализа работы не только турбин или реактивных двигателей, но и поршневых двигателей, работающих циклично, или отдельных агрегатов любой тепловой установки.

Обычно изменение высоты h центра тяжести потока невелико, в связи с чем с достаточной степенью точности можно принимать условие $\Delta h = 0$. Если, кроме того, поток не совершает технической работы ($l_т = 0$), то уравнения (54) можно представить в упрощенном виде:

$$dq = di + d(w^2/2). \qquad (56)$$

Уравнение (56) обычно называют уравнением первого закона термодинамики для потока газа.

Располагаемая работа (55) в этом случае полностью определится изменением кинетической энергии потока, поэтому

$$dl_0 = d(w^2/2) = -vdp. \qquad (57)$$

Это же соотношение нетрудно получить, сопоставляя уравнение (56) с уравнениями (46) и (48).

Глава III

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 12. Сущность второго закона термодинамики

Второй закон термодинамики, как и первый, является эмпирическим, выводится непосредственно из опыта и определяет направление естественных (самопроизвольных) процессов, протекающих в природе. Известно много различных формулировок второго закона термодина-

мики, отражающих те или иные особенности таких процессов. Однако его физическая сущность наиболее отчетливо раскрывается в формулировке, данной Больцманом. Он подчеркнул свойство природы стремиться от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным. Известно, что наиболее вероятным состоянием термодинамической системы является ее термодинамическое равновесие. Если теплоизолированную термодинамическую систему вывести из состояния термодинамического равновесия путем создания разности, например, температур между различными телами системы, то за счет самопроизвольных естественных процессов теплообмена эта система придет к состоянию термодинамического равновесия, при котором все тела системы будут иметь одинаковую температуру. На этом же очевидном факте основывается формулировка второго закона термодинамики, предложенная Клаузиусом (1850): теплота сама собой переходит лишь от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой и не может самопроизвольно переходить в обратном направлении.

Следовательно, равновесное состояние системы может измениться только вследствие внешнего воздействия со стороны окружающей среды.

Второй закон термодинамики, определяющий условия протекания термодинамических процессов в определенном направлении, имеет чрезвычайно важное значение для обеспечения эффективной работы тепловых машин.

§ 13. Понятие о равновесных и обратимых термодинамических процессах

Реальные термодинамические процессы всегда возникают в результате воздействия на систему окружающей среды, выводящей систему из состояния термодинамического равновесия. Следовательно, все реальные процессы являются неравновесными.

Однако неравновесные процессы чрезвычайно сложны и трудноприменимы для теплотехнических расчетов. Это приводит к необходимости такие неравновесные процессы определенным образом идеализировать. С этой целью неравновесные процессы обычно заменяются равновесными процессами, т. е. такими, при которых термодинамическая система последовательно проходит бесконечный ряд равновесных состояний, бесконечно близких друг к другу. Такой процесс можно представить протекающим очень медленно при исчезающе малом различии состояний самой термодинамической системы и окружающей среды.

Пусть, например, состояние рабочего тела, характеризуемое определенными значениями давления p и удельного объема v в координатах v, p изображается точкой *1* (см. рис. 6, *а*). Термодинамический процесс, сопровождающийся изменением этих параметров, изображается кривой *1-2*. Однако графическое изображение такого процесса оказывается справедливым лишь при выполнении вполне определенных условий. Действительно, если скорость протекания процесса *1-2* конеч-

на (что обычно имеет место в тепловых машинах), то непосредственными замерами параметров рабочего тела можно установить, что при конечной скорости движения поршня давление и температура оказываются различными в разных частях объема цилиндра. В частности, при расширении давление и температура в слоях, прилегающих непосредственно к днищу поршня, окажутся меньшими, чем в слоях, от него удаленных. Разность в значениях p и T по объему тем большая, чем выше скорость процесса (движения поршня). В рабочем теле при этом условии появляются поля давлений и температур. Подобные поля сохраняются и при протекании процесса в обратном направлении (по пунктирной стрелке), с той лишь разницей, что более уплотненными и более теплыми окажутся в этом случае слои рабочего тела около днища поршня.

Таким образом, в обоих рассмотренных случаях равновесие в рабочем теле не устанавливается, поэтому такой процесс, называемый неравновесным, нельзя изображать в рассматриваемой диаграмме, так как само изображение предполагает, что для любой точки рабочего тела давление и температура одинаковы. В частности, в точке *1* во всех частях объема цилиндра должны быть единое давление p_1 и единый удельный объем v_1.

Чтобы получить термодинамический процесс, близкий к равновесному, надо уменьшить скорость его протекания. Однако полное равновесие в любой его точке может быть достигнуто лишь тогда, когда поршень остановится пусть на самый короткий промежуток времени и процесс прервется. Если затем процесс продолжается и поршень, пройдя бесконечно малый путь, вновь остановится, то равновесие восстановится вновь, но с параметрами, бесконечно мало отличающимися от предыдущих.

Процесс, протекающий указанным образом на всем своем протяжении, состоит из ряда последовательных состояний равновесия и может быть поэтому назван равновесным процессом. Такой процесс является только теоретическим процессом. Действительные процессы, всегда протекающие с конечными скоростями, к равновесным процессам могут лишь приближаться в той или иной мере. Термодинамика рассматривает именно равновесные процессы благодаря их простоте. Полученные для них закономерности широко используются в практической теплотехнике, потому что скорость распространения импульсов давлений по объему рабочего тела значительно больше скорости движения поршня и при любом его положении состояние рабочего тела мало отличается от равновесного.

К числу равновесных процессов можно также отнести процессы, протекающие бесконечно медленно. Так, если давление на внутреннюю поверхность поршня со стороны рабочего тела превышает давление внешней среды, действующее на другую сторону поршня, на бесконечно малую величину dp, то последний будет бесконечно медленно двигаться в сторону расширения газа. При перемене знака dp будет происходить бесконечно медленное сжатие газа. При равенстве давлений по обе стороны поршня он остановится и наступит одно из промежуточных состояний равновесия.

В случае теплового взаимодействия рабочего тела с внешней средой бесконечно медленное протекание процесса возможно лишь тогда, когда температуры газа и окружающей среды отличаются друг от друга на бесконечно малую величину dT, под действием которой к телу подводится или отводится бесконечно малое количество теплоты.

Поэтому приведенное выше представление о равновесном процессе как о ряде последовательных состояний равновесия можно дополнить следующим: *равновесным процессом называется такой, который в пределе протекает при отсутствии разности давлений и температур между рабочим телом и окружающей средой.* Таким образом, равновесный процесс является предельным случаем неравновесного процесса при стремлении скорости этого процесса к нулю. Именно поэтому такие равновесные процессы иногда называют квазистатическими.

Для термодинамики большое значение имеет и другая характеристика процесса — его обратимость.

Пусть после прямого процесса *1-2* следует обратный процесс *2-1* так, что всеми своими точками совпадает с прямым процессом, т. е. проходит в обратной последовательности через те же состояния, что и прямой. Получить такое совпадение состояний в прямом и обратном процессах можно лишь в том случае, если процессы эти равновесные. В самом деле, если процесс неравновесный, то в зависимости от направлений процесса в газе должны существовать поля давлений и температур, разные по своему распределению, и поэтому для одного и того же положения поршня в прямом и обратном процессах состояния рабочего тела будут разными. Для равновесного же процесса каждому положению поршня всегда соответствуют единые давление и температура газа независимо от направления движения поршня через данную точку. В результате обращения процесса рабочее тело возвратится в первоначальное состояние, т. е. в точку *1*.

При совпадении прямого и обратного процессов термодинамической системы вернется в исходное состояние также и окружающая среда. Площади под прямым и обратным процессами одинаковые по размеру, но разные по алгебраическому знаку, поэтому положительная работа процесса расширения *1-2* окажется равной отрицательной работе процесса сжатия *2-1*, а количество теплоты, подведенное к рабочему телу в процессе *1-2* из окружающей среды (см. рис. 8, *а*), окажется равным количеству теплоты, отведенному в окружающую среду в обратном процессе *2-1*. Поскольку крайние точки обоих процессов одни и те же, то изменение внутренней энергии между ними одинаковое по размеру, но разное по знаку. Поэтому если в прямом процессе внутренняя энергия возрастала, то настолько же она уменьшится в обратном процессе, и наоборот.

Таким образом, в результате обоих процессов никаких изменений ни в рабочем теле, ни в окружающей среде не произойдет.

Процессы, подобные описанному, называются обратимыми. Следовательно, *обратимым называется равновесный процесс, проходящий в прямом и обратном направлениях через ряд одинаковых состояний,*

но в обратной последовательности, и возвращающий как рабочее тело, так и внешнюю среду в исходное состояние.

Если хотя бы одно из указанных условий не выполняется, то процесс является необратимым.

Для получения обратимого процесса должны быть созданы условия, указанные выше для равновесных процессов. К ним относятся отсутствие (в пределе) разности давлений и температур между рабочим телом и окружающей средой в любой момент времени.

На рис. 6, *б* изображен обратимый процесс *1-2* расширения. Пл. *1'1222'* под процессом расширения — удельная работа $l_{обр}$, совершаемая рабочим телом, и одновременно это работа сил внешней среды, сопротивляющихся расширению рабочего тела. Это соответствует условию бесконечно медленного протекания обратимого процесса при равенстве сил, действующих на внутреннюю и наружную поверхности поршня. Работа, совершаемая рабочим телом, при этом полностью передается внешней среде. Если внешние силы меньше внутренних сил на конечное значение, то процесс пойдет с конечной скоростью и окажется необратимым. Пусть изменение внешних сил условно изображается кривой *1-3*, лежащей под кривой *1-2*. Тогда пл. *1'1133'* должна графически представлять работу, фактически переданную во внешнюю среду, т. е. удельную работу необратимого процесса $l_{необ}$ Из рис. 6, *б* видно, что $l_{обр} > l_{необ}$. Полученное неравенство отражает основное свойство обратимых процессов расширения: работа обратимых процессов, передаваемая вовне, всегда больше, чем работа при необратимом протекании процесса.

В обратимом процессе сжатия *2-1* удельная работа, затраченная внешней средой и воспринятая рабочим телом $l_{обр}$, определяется пл. *2'251*.

При необратимом процессе сжатия внешние силы должны быть больше внутренних сил на конечную величину и поэтому затрачиваемая работа необратимого процесса $l_{необ}$ определяется пл. *2'251*. Из рис. 6, *б* видно, что в этом случае $l_{обр} < l_{необ}$. Это неравенство также иллюстрирует свойство обратимых процессов сжатия; затрачиваемая работа в обратимых процессах всегда меньше, чем в необратимых.

Часто оба эти свойства обратимых процессов объединяют в одном понятии, называемом принципом максимальной работы.

Физике известны два процесса, являющиеся обратимыми при условии бесконечно медленного их протекания. К ним относятся изотермный, идущий при неизменной температуре, и адиабатный, не сопровождающийся теплообменом с внешней средой. Изотермный процесс *1-2* (см. рис. 8, *б*) проходит при одинаковой температуре источника и рабочего тела, поэтому, естественно, обеспечиваются условия передачи отводимой от тела теплоты в обратном процессе источнику теплоты *ИТ*, от которого в прямом процессе эта теплота была заимствована. Выше указывалось, что при совпадении прямого и обратного процессов эти количества теплоты равны по абсолютному значению, но противоположны по знаку. То же можно сказать в отношении работы, которой обменивается рабочее тело с окружающей средой. В результате протекания процесса в обоих направлениях и тело и среда возвратятся

в исходное состояние, что и обусловит обратимость изотермного процесса.

При выполнении определенных условий можно представить себе обратимым любой термодинамический процесс. Эти условия состоят в том, что процесс должен быть разбит на бесконечно большое количество элементарных процессов (рис. 10), каждый из которых взаимодействует со своим *ИТ*. Таким образом, и источников теплоты в этом случае должно быть бесконечно большое количество. Элементарные же процессы предполагаются настолько малыми, что дают возможность считать температуры тела в их пределах постоянными, а при переходе от одного элементарного процесса к другому — температуру рабочего тела, изменяющуюся на бесконечно малую величину. Если все эти источники теплоты имеют температуры, равные температурам рабочего тела на обслуживаемых ими участках, то рассматриваемый процесс оказывается разбитым на бесконечно большое количество элементарных обратимых процессов. При последовательном обращении всех этих процессов можно, очевидно, обратить и весь конечный процесс любого вида.

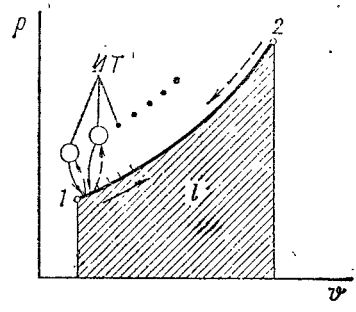

Рис. 10. Произвольный обратимый процесс

Необратимость процессов, происходящих в реальных тепловых машинах, как уже отмечалось, вызывается прежде всего конечной скоростью протекания процесса. В дополнение к этому необратимость обусловливается также наличием трения, пластическими деформациями и тепловыми потерями в окружающую среду, т. е. факторами, имеющими место в действительных тепловых машинах. Так, например, в процессе расширения на преодоление трения расходуется некоторая доля работы, совершаемой рабочим телом, поэтому потребителю передается меньше работы, чем передавалось бы при отсутствии трения. Наоборот, при сжатии потребуется больше работы, так как кроме сжатия газа необходимо еще преодолевать трение, на что также расходуется работа.

Следовательно, условиями обратимости термодинамического процесса являются квазистатичность изменений состояния системы, участвующей в процессе, отсутствие трения и других диссипативных факторов. Обратимые процессы являются следствием идеализации реальных необратимых процессов.

В связи с вышеизложенным второй закон термодинамики применительно к тепловым процессам можно сформулировать так: процесс, при котором не происходит никаких изменений, кроме передачи теплоты от горячего тела к холодному, является необратимым, поэтому теплота не может перейти от холодного тела к горячему без каких-либо других изменений в термодинамической системе, например без затраты работы. В этой формулировке, так же как и в предыдущих, раскрывается сущность второго закона термодинамики.

§ 14. Термодинамический анализ круговых процессов (циклов)

Тепловой машиной называется непрерывно действующая система, осуществляющая круговой цикл, обеспечивающий превращение теплоты в работу (машина-двигатель) или передачу теплоты от холодного тела к горячему (холодильная машина) при затрате механической работы.

Рассмотрим цикл простейшей машины-двигателя (рис. 11, *а*). Допустим, начальные параметры рабочего тела в цилиндре при положении поршня в верхней мертвой точке характеризуются в координатах

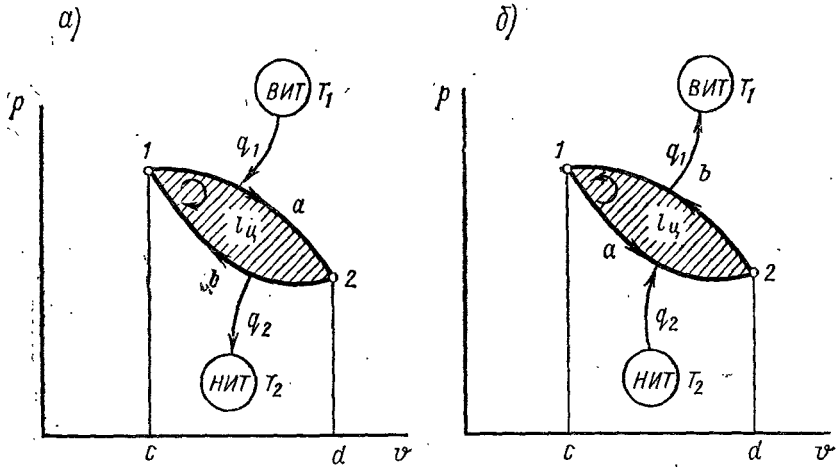

Рис. 11. Циклы машины-двигателя (*а*) и холодильной машины (*б*)

v, p точкой *1*. К рабочему телу подводится определенное количество теплоты (q_1) и рабочее тело расширяется от объема в точке *1* до объема в точке *2*, а давление газа падает от p_1 до p_2. В процессе расширения *1-2* газ совершает полезную работу. В соответствии с выражением (25) удельная работа расширеиия газа в процессе *1-2* $l_{1\text{-}2} = \int_{V_1}^{V_2} pdv$, графически определяется площадью под процессом расширения *1-2* (пл. *c1a2d*). Состояние рабочего тела в конце процесса расширения определяется точкой *2*. Для того чтобы вернуть рабочее тело в исходное состояние, определяемое точкой *1*, и замкнуть цикл, необходимо осуществить процесс сжатия газа *2-1* и затратить удельную работу $l_{2\text{-}1} = \int_{V_2}^{V_1} pdv$, определяемую пл. *d2b1c*. Эта работа сжатия осуществляется за счет той полезной работы, которую совершило рабочее тело в процессе расширения *1-2*. Разница между полезной работой расширения в процессе *1-2* и работой, затраченной на сжатие в процессе *2-1*, и составляет полезную работу цикла ($l_ц = l_{1\text{-}2} - l_{2\text{-}1}$). Как видно из рис. 11, *а*, удельная полезная работа цикла равна площади цикла в ко-

ординатах v, p. Таким образом, для получения полезной работы в машине-двигателе необходимо создавать такие условия работы машины, при которых процесс расширения рабочего тела должен протекать выше процесса сжатия в координатах v, p. Эти процессы реализуются при наличии двух источников теплоты: высокотемпературного, или высшего, источника теплоты *ВИТ* и низкотемпературного, или низшего, источника теплоты *НИТ*. Из рис. 11, *а* следует, что при совпадении процессов расширения *1-2* и сжатия *2-1* полезная работа цикла окажется равной нулю.

Уравнение (42) первого закона термодинамики с учетом алгебраических знаков составляющих имеет вид:

для процесса *1-a-2* $q_1 = \pm \Delta u_{1\text{-}2} + l_{1\text{-}2}$,

для процесса *2-b-1* — $q_2 = \mp \Delta u_{2\text{-}1} - l_{2\text{-}1}$.

Если полученные уравнения просуммировать, то

$$q_1 - q_2 = \pm \Delta u_{1\text{-}2} + l_{1\text{-}2} \mp \Delta u_{2\text{-}1} - l_{2\text{-}1}.$$

Однако выражение (41) показывает, что удельная внутренняя энергия рабочего тела в круговом процессе не изменяется: $\Delta u_{1\text{-}2} = \Delta u_{2\text{-}1}$, поэтому $q_1 - q_2 = l_{1\text{-}2} - l_{2\text{-}1} = l_ц$.

Эффективность работы тепловой машины-двигателя тем выше, чем больше работа цикла ($l_ц$) и меньше израсходованное количество теплоты (q_1). Поэтому эта эффективность характеризуется отношением

$$\eta_t = l_ц/q_1 = (q_1 - q_2)/q_1 = 1 - q_2/q_1, \qquad (58)$$

называемым термическим коэффициентом полезного действия. Такой КПД характеризует экономичность превращения теплоты, подведенной к рабочему телу, в полезную механическую работу. Так как q_2 всегда отлична от нуля и меньше, чем q_1, термический КПД η_t у машин-двигателей всегда меньше единицы (или 100%), поскольку не вся теплота, введенная в цикл, превращается в работу и часть ее, пройдя через машину, в виде теплового отброса направляется низшему источнику теплоты. Повторяя последовательно цикл *1-a-2-b-1* с подводом и отводом теплоты, можно получить непрерывно действующую тепловую машину-двигатель.

Поршневая тепловая машина может работать как холодильная машина, если процесс расширения рабочего тела *1-a-2* в координатах v, p располагается под процессом сжатия *2-b-1* (рис. 11, *б*).

Холодильная машина предназначена для создания температуры ниже температуры окружающей среды или, что то же самое, для охлаждения некоторых тел ниже температуры окружающей среды. Охлаждаемым телом в такой машине является низший источник теплоты (рис. 11, *б*), окружающей средой — высший источник теплоты.

Чтобы поддерживать низкую температуру охлаждаемого тела, нужно непрерывно отводить от него теплоту q_2. Этот отвод в холодильном цикле совершается в процессе расширения *1-a-2* рабочего тела, которое эту теплоту воспринимает и совершает при этом положительную работу l, численно равную пл. *c1a2d*.

Возврат рабочего тела в исходное состояние происходит в процессе сжатия *2-b-1*, расположенном над процессом расширения, т. е. прохо-

дящем при более высоких температурных условиях. Это обстоятельство дает возможность передавать отводимую от рабочего тела теплоту (q_1) высшему источнику теплоты. На сжатие затрачивается работа (l_1), определяемая на графике пл. *c1b2d*.

Уравнения первого закона термодинамики для обоих процессов с учетом алгебраических знаков перед составляющими имеют вид: для процесса *1-a-2* $q_2 = \pm \Delta u + l_2$, для процесса *2-b-1* — $q_1 = \mp \Delta u - l_1$.

И здесь изменение внутренней энергии за цикл должно быть равно нулю, чем и объясняется расстановка алгебраических знаков перед Δu в этих уравнениях.

Сложение по частям обоих уравнений дает $q_2 - q_1 = -(l_1 - l_2) = -l_ц$, или $q_1 = q_2 + l_ц$.

Это выражение показывает, что теплота q_1, передаваемая высшему источнику теплоты, складывается из теплоты q_2, отобранной у охлаждаемого тела, и работы цикла $l_ц$. Так как $l_1 > l_2$, то $l_ц < 0$ и, следовательно, для непрерывной работы холодильной машины необходимо затрачивать работу.

Экономичность работы холодильной машины оценивается так называемым холодильным коэффициентом

$$\varepsilon = q_2/l_ц,$$

представляющим собой отношение полезного эффекта в цикле, каковым является отбираемая от охлаждаемого тела теплота, к произведенным для этого затратам, т. е. работе цикла.

В отличие от термического КПД цикла двигателя холодильный коэффициент может быть и меньше, и больше, и равным единице.

Полученные выше формулы для термического коэффициента полезного действия и холодильного коэффициента являются справедливыми и для циклов произвольной формы и составляют аналитическое выражение второго закона термодинамики применительно к тепловым машинам.

Известны следующие формулировки второго закона термодинамики:

применительно к машине-двигателю:

1) стопроцентное превращение теплоты в работу посредством тепловой машины-двигателя невозможно;

2) «перпетуум-мобиле второго рода невозможен» (по Оствальду);

применительно к холодильной машине:

1) для охлаждения тел ниже температуры окружающей среды посредством холодильной машины должна затрачиваться работа;

2) «теплота не может сама собой переходить от тел с низкой температурой к телам с более высокой температурой» (по Клаузиусу).

Приведенные формулировки второго закона термодинамики подчеркивают специфичность теплоты при ее превращениях в механическую работу. Если механическая работа (а также электрическая работа, работа магнитных сил и т. п.) может быть целиком превращена в теплоту, то обратный полный переход теплоты в механическую работу невозможен даже в идеальной машине-двигателе. Часть этой теплоты

должна быть передана низкотемпературному источнику теплоты НИТ. Вечный двигатель первого рода — это двигатель, производящий работу из ничего. Невозможность такого двигателя составляет содержание первого закона термодинамики.

Под вечным двигателем второго рода понимают такую машину-двигатель, которая полностью преобразует теплоту в механическую работу.

Второй закон термодинамики констатирует невозможность создания вечного двигателя второго рода в связи с тем, что получить работу путем использования теплоты можно лишь в том случае, если часть этой теплоты передается холодному источнику НИТ, т. е. если имеется разность температур. Основной задачей технической термодинамики является определение условий наиболее эффективной работы тепловых машин.

§ 15. Цикл Карно

Выражение (58) свидетельствует о том, что термический КПД цикла машины-двигателя растет с уменьшением отводимой теплоты q_2 при данном q_1 или при неизменном q_2, но с ростом q_1. Соотношение между q_1 и q_2 зависит, очевидно, от процессов, составляющих цикл, и от температур высокотемпературного и низкотемпературного источников теплоты.

Сади Карно предложил цикл тепловой машины, который имеет максимальный термический КПД при заданной разнице температур между

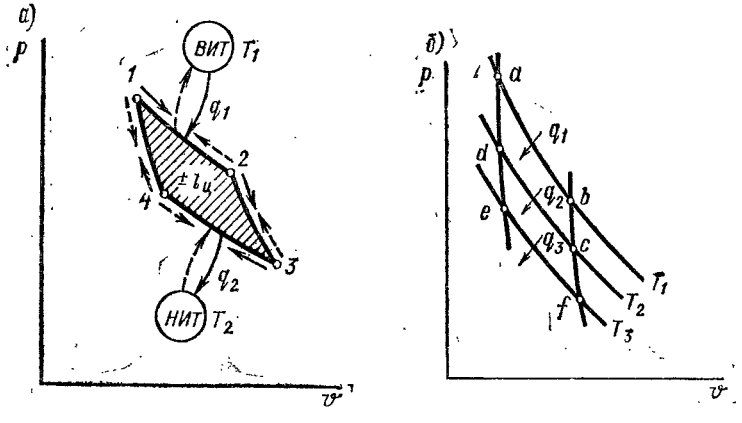

Рис. 12. Цикл Карно:

а — *1-2* и *3-4* — изотермы, *2-3* и *4-1* — адиабаты; *б* — с промежуточной изотермой (к выводу термического КПД)

источниками теплоты. Его осуществляют следующим образом (рис. 12, *а*). К рабочему телу, имеющему в начальной точке *1* температуру T_1, удельный объем v_1 и давление p_1, от верхнего источника подводится теплота q_1. Рабочее тело в процессе *1-2* расширяется и совершает работу при постоянной температуре T_1 за счет подвода теплоты от

верхнего источника. В точке *2* подвод теплоты прекращается и дальнейшее расширение газа происходит в адиабатных условиях, т. е. без подвода и отвода теплоты. В процессе адиабатного расширения температура и давление газа падают, рабочее тело совершает полезную работу за счет своей внутренней энергии. В точке *3* процесс адиабатного расширения заканчивается и начинается процесс изотермного (при $T_3 = \text{const}$) сжатия *3-4* с соответствующим отводом теплоты q_2 к низкотемпературному источнику теплоты. В точке *4* заканчивается процесс изотермного сжатия и цикл замыкается процессом адиабатного сжатия *4-1*. Заштрихованная площадь внутри цикла Карно является удельной работой цикла $l_ц$. Цикл Карно состоит из обратимых процессов и поэтому является обратимым.

Пунктирными стрелками на рис. 12, *а* показан цикл Карно для холодильной машины. Рабочее тело, состояние которого характеризуется точкой *1*, расширяется адиабатно, и его температура и давление уменьшаются. От точки *4* к расширяющемуся газу подводится теплота q_2 от низкотемпературного источника теплоты таким образом, что температура газа в процессе расширения *4-3* сохраняется постоянной. Далее следует процесс адиабатного сжатия *3-2* и цикл замыкается изотермным процессом сжатия *2-1* с отводом теплоты в количестве q_1 к высокотемпературному источнику теплоты. Таким образом, затрачивая работу, численно равную площади цикла, можно передать теплоту q_2 от низкотемпературного источника к высокотемпературному.

§ 16. Термический КПД цикла Карно. Понятие о термодинамической температурной шкале

Цикл Карно обладает очень важным свойством, которое формулируется в виде теоремы Карно: термический КПД цикла Карно не зависит от свойства применяемого рабочего тела и определяется только температурами высшего и низшего источников теплоты.

Для доказательства этой теоремы следует рассмотреть работу двух тепловых машин с различными рабочими телами, работающих по циклу Карно между одними и теми же высшими и низшими источниками теплоты с температурами T_1 и T_2 (рис. 13). Пусть в одной машине в качестве рабочего тела используется газ, а в другой — пар. Чтобы исключить влияние окружающей среды, вся система заключается в абсолютно жесткую и нетеплопроводную оболочку, исключающую возможность обмена с окружающей средой работой и теплотой ($dl = 0$; $dq = 0$).

Газовая машина получает от высшего источника теплоту $q_1^г$ и отдает низшему источнику теплоту $q_2^г$, ее КПД $\eta_t = (q_1^г - q_2^г)/q_1^г = l_ц^г/q_1^г$.

Соответствующие величины для паровой машины $q_1^п$, $q_2^п$, $l_ц^п$, $\eta_t^п$, поэтому $\eta_t^п = (q_1^п - q_2^п)/q_1^п = l_ц^п/q_1^п$.

Требуется доказать, что $\eta_t^г = \eta_t^п$.

Размеры тепловых машин можно выбрать таким образом, чтобы удельные работы обоих циклов $l_ц^г$ и $l_ц^п$ были равны между собой. В этом

случае доказательство теоремы Карно сводится к необходимости доказать равенство $q_1^г = q_1^п$.

Если одна из машин, например паровая, работает как холодильная машина по обратному циклу Карно, то количества удельных теплот $q_1^п$ и $q_2^п$ участвующих в этом обратимом цикле, останутся без изменения, а работа, необходимая для функционирования холодильной машины, по абсолютному значению должна быть равна работе паровой машины как машины-двигателя и противоположна по знаку. Для привода паровой холодильной машины можно использовать работу газовой машины-двигателя. Направление потоков теплоты в рассматриваемом случае на рис. 13 указано сплошными стрелками. Баланс теплоты для ВИТ выразится разностью $q_1^г - q_1^п$. В соответствии со вторым законом термодинамики условие $q_1^г - q_1^п \leqslant 0$ не может быть реализовано, так как это указывало бы на то, что теплота от НИТ переходит к ВИТ без затраты работы (положительная работа газовой машины полностью использована на привод холодильной машины, а поступление работы в систему извне исключено, так как создано условие ее полной изоляции). Условие $q_1^г - q_1^п \geqslant 0$ не противоречит второму закону термодинамики, так как оно означает, что теплота со временем переходит от высшего источника к низшему без затраты работы.

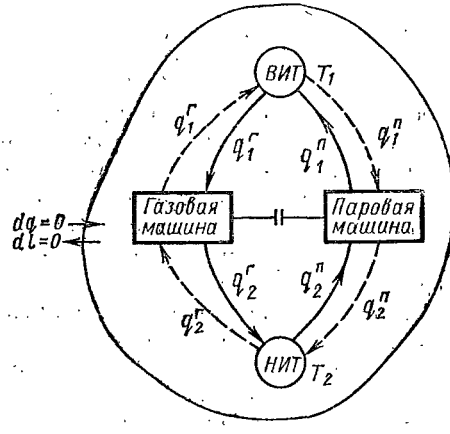

Рис. 13. Изолированная система (к выводу теоремы Карно)

Если теперь паровая машина работает в режиме двигателя, а газовую машину обратить в холодильную (потоки теплоты в этом случае показаны на рис. 13 пунктирными линиями), то на основании аналогичных рассуждений можно прийти к выводу, что должно выполняться условие $q_1^п - q_1^г \geqslant 0$.

Оба рассмотренных случая абсолютно равноправны, поэтому одновременно должны выполняться два условия: $q_1^г - q_1^п \geqslant 0$ и $q_1^п - q_1^г \geqslant 0$, что возможно только в том случае, когда $q_1^г - q_1^п = q_1^п - q_1^г = 0$ или $q_1^г = q_1^п$.

Таким образом, термический КПД цикла Карно не зависит от природы рабочего тела, используемого в машине. На его значение могут влиять только температуры T_1 и T_2 источников теплоты, между которыми осуществляется цикл.

Следовательно,

$$\eta_t = 1 - q_2/q_1 = f(T_1, T_2),$$

откуда

$$q_1/q_2 = f(T_1, T_2) \qquad (60)$$

Для определения вида функции $f(T_1, T_2)$ следует рассмотреть в координатах v, p три цикла Карно, образованных тремя изотермами и двумя адиабатами (*a-b-f-e*, *d-c-f-e* и *a-b-c-d*) (рис. 12, *б*). С учетом функциональной зависимости (60) для цикла *a-b-f-e* $q_1/q_3 = f(T_1, T_3)$; для цикла *d-c-f-e* $q_2/q_3 = f(T_2, T_3)$; для цикла *a-b-c-d* $q_1/q_2 = f(T_1, T_2)$. Следовательно,

$$f(T_1, T_2) = f(T_1, T_3)/f(T_2, T_3). \tag{61}$$

Таким образом, в отдельности функции $f(T_1, T_3)$ и $f(T_2, T_3)$ зависят от T_3, а их отношение, как это следует из уравнения (61), от T_3 не зависит и поэтому может быть представлено в виде

$$f(T_1, T_2) = \omega(T_1)/\omega(T_2). \tag{62}$$

Подставив это соотношение в уравнение (60), получим

$$q_1/q_2 = \omega(T_1)/\omega(T_2). \tag{63}$$

Для измерения температуры, характеризующей тепловое состояние тел, применяют приборы, основанные на определении тех или иных свойств вещества, изменяющихся с изменением температуры. Такие вещества, используемые в термометрах, называются *термометрическими*. Основным требованием, предъявляемым к свойствам термометрических веществ, является монотонность их изменения с изменением температуры. Отсчет температур производится от произвольно выбранного теплового состояния, принимаемого за стандартное, которому приписывается нулевое значение температуры. В 1742 г. шведский физик А. Цельсий предложил за нулевую принять температуру плавления льда, точке кипения воды приписать 100°, а интервал между ними разделить на 100 равных частей (100 градусов). Цена одного градуса, таким образом, чисто условная величина. Распространение намеченного деления за пределы выбранных стандартных значений дает всю термодинамическую температурную шкалу. Эта шкала должна иметь на всем своем протяжении равномерные деления, для чего термометрическое свойство вещества должно изменяться прямо пропорционально температуре. Однако ни одно из термометрических тел, применяемых на практике, не обладает такой особенностью.

В связи с тем что температура пропорциональна скорости движения молекул, желательно, чтобы температурная шкала содержала только положительные значения температур. Нулевое значение температуры в этом случае будет соответствовать тепловому состоянию, при котором скорости молекул равны нулю.

Указанными свойствами термометрического вещества обладает идеальный газ, подчиняющийся уравнению Клапейрона

$$pv = RT, \tag{64}$$

где R — удельная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

При $p = \text{const}$ или при $v = \text{const}$ уравнение (64) соответственно можно представить в виде $T = \frac{v}{R} p = \text{const}\, p$ или $T = pv/R = \text{const}\, v$.

Таким образом, измеряя удельный объем v при $p = \text{const}$ или измеряя давление p при $v = \text{const}$, по приведенным соотношениям можно определить T. Как видно из приведенных соотношений, существует прямая пропорциональность между температурой и удельным объемом (при $p = \text{const}$) или температурой и давлением (при $v = \text{const}$), т. е. термодинамическая температурная шкала является равномерной. Кроме того, наинизшей температурой должен быть нуль, когда исчезает давление при $v = \text{const}$ или объем при $p = \text{const}$. Однако практическая реализация идеально-газовой шкалы связана с рядом существенных трудностей, так как реальный газ даже при невысоких давлениях по своим свойствам отличается от идеального газа.

Отношение (63), полученное на основании второго закона термодинамики, позволяет ввести температурную шкалу, не зависящую от свойств термометрического вещества. Соотношение (63) показывает:

1. Количества теплоты q_1 и q_2, участвующие в цикле Карно, существенно положительны и их отношение также положительно. Следовательно, сами функции ω имеют одинаковые алгебраические знаки.

2. Так как $q_1 > q_2$, то и $\omega(T_1) > \omega(T_2)$. Если $T_1 > T_2$, то можно сделать вывод о монотонном изменении функции ω с температурой.

3. Количества теплоты q_1 и q_2, их отношение q_1/q_2 и равное ему отношение $\omega(T_1)/\omega(T_2)$ не зависят от выбора начала отсчета температуры.

4. Выражение (63) в соответствии с теоремой Карно справедливо для любого рабочего тела.

Указанные свойства выражения (63) позволяют за меру температур источников принять функции ω. В. Томсон предложил назвать их «абсолютными термодинамическими температурами», а основанную на них шкалу — «абсолютной термодинамической шкалой».

Следовательно, такими температурами называются функции, измеряющие тепловое состояние тел, отношение между которыми для каких-нибудь двух тел равно отношению количеств подводимой и отводимой теплоты в цикле Карно, где эти тела выполняют роль высшего и низшего источников теплоты.

Если эти температуры обозначить ϑ_1 и ϑ_2 и принять $\vartheta_1 = \omega(T_1)$ и $\vartheta_2 = \omega(T_2)$, то $q_1/q_2 = \vartheta_1/\vartheta_2$. Для определения абсолютной температуры какого-нибудь тела необходимо совершить цикл Карно, используя в качестве одного из источников теплоты это тело, а в качестве второго — тело, абсолютная температура которого известна и принята за стандартную величину. Измеряя теплоты q_1 и q_2, можно найти абсолютную температуру данного тела.

Если обозначить измеряемую температуру тела через ϑ, а температуру тела в стандартных условиях — через ϑ_0, то необходимо рассмотреть два случая (рис. 14). Если $\vartheta > \vartheta_0$ (рис. 14, *а*), то с учетом принятых обозначений $q/q_0 = \vartheta/\vartheta_0$ и тогда

$$\vartheta = \vartheta_0 q/q_0.$$

Так как в прямом цикле Карно $q/q_0 > 1$ и $\vartheta_0 > 0$ (по условию), то и $\vartheta > 0$, т. е. измеряемая температура положительна. Если $\vartheta < \vartheta_0$ (рис. 14, *б*), то для обратного (холодильного) цикла Карно также справедливо соотношение $q/q_0 = \vartheta/\vartheta_0$. В связи с этим по условию работы

холодильной машины $0 < q/q_0 < 1$. Так как $\vartheta_0 > 0$, то и $\vartheta > 0$, т. е. и в этом случае измеряемая температура положительна.

Из выражения (65) для второго случая следует, что нулевое значение абсолютной температуры ($\vartheta = 0$) возможно лишь при $q = 0$, что соответствует условию невозможности отбора теплоты от холодного источника. Физически это значит, что скорости движения молекул холодного тела должны быть в этом случае равны нулю.

Термодинамическая температурная шкала равномерна. Действительно, если рассмотреть последовательный ряд n двигателей Карно, каждый из которых характеризуется одним и тем же значением производимой работы $l_ц$, а теплота, отдаваемая одним двигателем, полностью поглощается другим, то $q_n = -q_{n-1} = l_ц$; $q_{n-1} - q_{n-2} = l_ц$; $q_1 = q_0 = l_ц$.

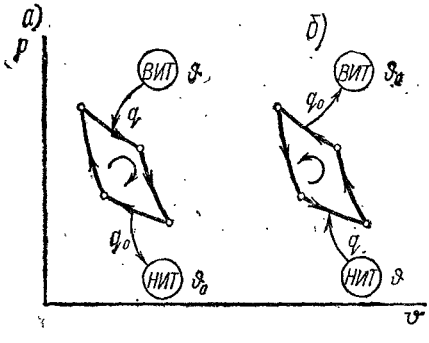

Рис. 14. Циклы Карно для измерения абсолютной температуры:

а — измеряемая температура выше температуры тела в стандартном состоянии; *б* — измеряемая температура ниже температуры тела в стандартном состоянии

Следовательно,

$$q_m - q_0 = ml_ц. \qquad (66)$$

Величина q_m для рассматриваемой системы сопряженных двигателей равна удельной теплоте, которая поглощается одним двигателем, работающим между температурами ϑ_m и ϑ_0 и производящим работу $ml_ц$. Поэтому и количество теплоты, отдаваемое этим двигателем низшему источнику теплоты, будет такое же, как для системы m сопряженных двигателей. Но тогда температура ϑ_m с учетом уравнений (65) и (66) определится соотношением

$$\vartheta_m/\vartheta_0 = ml_ц/q_0 + 1.$$

Так как $nl_ц = q_n - q_0$ и $q_n/q_0 = \vartheta_n/\vartheta_0$, то $\vartheta_m - \vartheta_0 = (m/n)(\vartheta_n - \vartheta_0)$.

Отсюда разность между любыми соседними температурными уровнями составит

$$\vartheta_{m+1} - \vartheta_m = (\vartheta_n - \vartheta_0)/n,$$

т. е. не зависит от m. Это и является доказательством равномерности термодинамической температурной шкалы. Преимуществом такой шкалы является независимость ее от свойств термометрического тела (в соответствии с теоремой Карно).

Так как $\vartheta = T$, то в дальнейшем для абсолютных температур независимо от их шкалы принято обозначение T, поэтому

$$q_1/q_2 = T_1/T_2, \qquad (67)$$

подстановка которого в выражение (58) дает

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \qquad (68)$$

Следовательно, термический КПД цикла Карно зависит только от отношения абсолютных температур источников теплоты, между которыми осуществляется цикл.

Все вышеизложенное свидетельствует о том, что:

1. Цикл Карно, состоящий из обратимых процессов, является идеальным циклом и в действительности не может быть осуществлен ни в одной из машин. Однако этот цикл можно использовать как эталон, с которым можно сравнивать практические циклы тепловых машин. Ни один из практических циклов не может иметь экономичность выше, чем цикл Карно, протекающий при той же разности температур.

2. Идеальный цикл Карно не может иметь КПД, равный единице (или 100%), так как для этого, согласно уравнению (68), необходимо иметь или бесконечно большую температуру высшего источника, или нулевую температуру низшего источника. Таких источников в природе не существует.

3. КПД цикла Карно, согласно теореме Карно, не зависит от природы рабочего тела, что подтверждается выражением (68).

4. Из выражения (68) следует, что КПД цикла Карно η_t растет с увеличением температуры высшего источника и с уменьшением температуры низшего источника.

§ 17. Тепловая характеристика обратимых циклов

Равенство (67) показывает, что

$$q_1/T_1 - q_2/T_2 = 0. \tag{69}$$

Если подводимую теплоту считать положительной, а отводимую — отрицательной, то соотношение (69) можно записать в виде суммы:

$$q_1/T_1 + q_2/T_2 = 0 \tag{70}$$

или

$$\Sigma q/T = 0. \tag{71}$$

Отношение участвующих в цикле теплот к их абсолютным температурам принято называть приведенными теплотами, поэтому согласно последнему выражению алгебраическая сумма приведенных теплот в обратимом цикле Карно равна нулю.

Равенство (71) справедливо для любого обратимого цикла. Для доказательства этого утверждения следует рассмотреть произвольный обратимый цикл (рис. 15). Если провести в нем ряд близко расположенных адиабат, то они разобьют цикл на большое количество элементарных циклов, состоящих из двух адиабат и двух малых отрезков кривой, ограничивающей цикл. Изменение температуры в процессах, соответствующих этим отрезкам кривой, можно сделать сколь угодно малым за счет увеличения количества адиабат. Поэтому в каждом элементарном цикле эти процессы можно заменить изотермными и представить исследуемый цикл в виде суммы большого количества элементарных циклов Карно, причем по мере увеличения количества адиабат ошибка при замене контура цикла рядом изотерм будет уменьшаться. В каждом элементарном цикле Карно по верхней изотерме (T_1^i) теплота

подводится (Δq_1^i), а по нижней изотерме (T_2^i) теплота отводится (Δq_2^i). Так как любая из приведенных адиабат относится к двум соседним элементарным циклам, то она проходит дважды в противоположных направлениях, вследствие чего суммарная работа на каждом адиабатном участке равна нулю. Следовательно, совокупность бесконечно большого числа элементарного циклов эквивалентна исходному циклу.

Для каждого элементарного цикла Карно справедливо выражение (70), поэтому:

для 1-го цикла Карно $\Delta q_1'/T_1' + \Delta q_2'/T_2' = 0$, для 2-го цикла Карно $\Delta q_1''/T_1'' + \Delta q_2''/T_2'' = 0$, и для n-го цикла Карно $\Delta q_1^n/T_1^n + \Delta q_2^n/T_2^n = 0$.

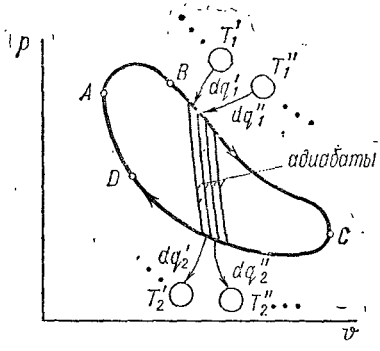

Рис. 15. Произвольный обратимый цикл

Суммируя эти соотношения, можно получить

$$\sum_{i=1}^{n} \Delta q_1^i/T_1^i + \sum_{i=1}^{n} \Delta q_2^i/T_2^i = 0 \qquad (72)$$

или по аналогии с (71)

$$\sum_{i=1}^{n} \Delta q^i/T^i = 0. \qquad (73)$$

В пределе при бесконечно большом количестве бесконечно малых циклов

$$\lim_{n\to\infty} \sum_{i=1}^{n} \Delta q^i/T^i = \oint dq/T. \qquad (74)$$

Следовательно, для любого обратимого цикла интеграл $\oint dq/T$ называемый интегралом Клаузиуса, равен нулю:

$$\oint dq/T = 0. \qquad (75)$$

Это означает, что для любого обратимого процесса значение интеграла Клаузиуса не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состояниями рабочего тела. Действительно, если рабочее тело в обратимом процессе *1-a-2* (см. рис. 11, *a*) достигнет точки *2*, а затем другим обратимым процессом *2-b-1* вернется в исходное состояние, то согласно условию (75)

$$\int_{1\text{-}a\text{-}2} dq/T + \int_{2\text{-}b\text{-}1} dq/T = 0.$$

Однако так как $\int_{2\text{-}b\text{-}1} \frac{dq}{T} = -\int_{1\text{-}b\text{-}2} \frac{dq}{T}$, то

$$\int_{1\text{-}a\text{-}2} \frac{dq}{T} = \int_{1\text{-}b\text{-}2} \frac{dq}{T}.$$

Таким образом, интеграл от dq/T по любому пути от точки *1* до точки *2* имеет одно и то же значение. Следовательно, отношение dq/T есть полный дифференциал некоторой функции состояния тела.

Сопоставление этого отношения с выражением (75) показывает, что этой функцией является удельная энтропия

$$ds = dq/T. \qquad (76)$$

С учетом (76) интеграл (75) для любого обратимого цикла получит вид

$$\oint ds = 0. \qquad (77)$$

Энтропия является функцией состояния, поэтому ее величина определяется параметрами состояния: $s = f(p, v, T)$. С помощью уравнения состояния (2) или (64) один из параметров можно исключить и тогда энтропия системы может быть представлена в виде функции от любых двух параметров состояния.

Выражается энтропия в Дж/К, удельная энтропия — в Дж/(кг · К). Интегрирование выражения (76) дает $s = \int \frac{dq}{T} + C$.

Следовательно, для данного состояния энтропия определяется с точностью до контанты C, которая не может быть определена с помощью рассмотренных законов термодинамики. Потому в технической термодинамике используют лишь изменение энтропии в процессах, а не ее абсолютные значения.

Энтропия системы равна сумме энтропий отдельных подсистем или тел, входящих в систему.

§ 18. Изменение энтропии в произвольных необратимых процессах

Соотношения (75), (77) справедливы лишь для обратимых циклов. В действительности циклы образуются необратимыми процессами и поэтому сами являются необратимыми. Любой необратимый цикл можно осуществить в изолированной системе, состоящей из трех элементов: высшего источника с температурой T_1, низшего источника с температурой $T_2 < T_1$ и рабочего тела. За счет процесса теплообмена теплота начнет переходить от тела с большей температурой T_1 к телу с меньшей температурой T_2. Нетрудно убедиться, что энтропия такой системы будет увеличиваться. Действительно, если от первого тела ко второму переходит количество теплоты dq, то удельная энтропия первого тела уменьшится на $ds_1 = -dq/T_1$, а второго тела увеличится на $ds_2 = +dq/T_2$. Изменение удельной энтропии изолированной системы в целом составит

$$ds_{сист} = dq\,(1/T_2 - 1/T_1) > 0. \qquad (78)$$

Следовательно, в результате самопроизвольного необратимого процесса энтропия рассматриваемой изолированной системы возрастает.

Теплота может передаваться от горячего тела к холодному с помощью цикла тепловой машины. В этом случае удельная энтропия горячего тела уменьшается на $\Delta s_{гор} = -q_1/T_1$, а холодного источника возрастает на $\Delta s_{хол} = q_2/T_2$. Энтропия рабочего тела не изменяется, так как в результате осуществления цикла оно возвращается в исходное состояние.

Следовательно, изменение удельной энтропии всей рассматриваемой системы

$$\Delta s_{\text{сист}} = \Delta s_{\text{гор}} + \Delta s_{\text{хол}} + \Delta s_{\text{р.т}} = q_2/T_2 - q_1/T_1.$$

Однако выражение (69) или (75) показывает, что для любого обратимого цикла, совершаемого машиной в изолированной системе, справедливо равенство

$$q_2/T_2 - q_1/T_1 = 0.$$

Поэтому при осуществлении в системе обратимого цикла между двумя источниками теплоты энтропия такой системы не изменится ($\Delta s_{\text{сист}} = 0$).

При непрерывной работе тепловых двигателей в такой системе теплота передается от горячих тел к холодным и температура в системе постепенно выравнивается. Однако в отличие от самопроизвольного выравнивания температур за счет процессов теплообмена в такой системе одновременно осуществляется накопление механической энергии, которую можно использовать в обратимых холодильных циклах и вернуть систему к исходному состоянию. Если холодильные машины будут работать одновременно с тепловыми, то система будет находиться в стационарном состоянии с заданной разностью температур между горячими и холодными источниками.

Если в рассматриваемой системе хотя бы один процесс в реализуемых циклах является необратимым, то энтропия такой системы будет увеличиваться. Для обоснования этого утверждения следует показать, что КПД тепловой машины, работающей между источниками теплоты с температурами T_1 и T_2 по необратимому циклу, меньше КПД тепловой машины, работающей между теми же источниками теплоты, но по обратимому циклу ($\eta_t^{\text{необр}} \leqslant \eta_t^{\text{обр}}$). Выражение (58) свидетельствует о том, что в этом случае должно выполняться условие

$$(q_2/q_1)^{\text{необр}} \geqslant (q_2/q_1)^{\text{обр}}. \qquad (79)$$

Допустим, что машина-двигатель с необратимым циклом приводит в действие холодильную машину с обратимым циклом. Работа обеих машин осуществляется между одними и теми же источниками теплоты. Обратимая холодильная машина для передачи теплоты от низшего источника к высшему потребляет удельную работу $l_{\text{обр}} = q_1^{\text{обр}} - q_2^{\text{обр}}$. Машина, работающая по необратимому циклу, производит удельную работу $l = q_1^{\text{необр}} - q_2^{\text{необр}}$.

Общая удельная работа, получаемая на валу совместно работающих машин,

$$\Delta l = l - l_{\text{обр}} = (q_1^{\text{необр}} - q_2^{\text{необр}}) - (q_1^{\text{обр}} - q_2^{\text{обр}}).$$

Подберем размеры холодильной обратимой машины таким образом, чтобы $q_1^{\text{обр}} = q_1$, тогда

$$\Delta l = q_2^{\text{обр}} - q_2^{\text{необр}}. \qquad (80)$$

Если $\Delta l > 0$, то удельная теплота $q_2^{\text{обр}} - q_2^{\text{необр}}$ полностью превратилась в работу, причем в системе не произошло каких-либо других изменений. Однако такое условие противоречит второму закону термо-

динамики, в связи с чем возможно только неравенство $\Delta l \leqslant 0$ или $q_2^{обр} < q_2^{необр}$.

Так как, по предположению, $q_1^{обр} = q_1$, то $(q_2/q_1)^{обр} < (q_2/q_1)^{необр}$ и тогда

$$\eta_t^{необр} < \eta_t^{обр}. \qquad (81)$$

Так как КПД обратимого цикла Карно больше КПД любого другого обратимого цикла, реализуемого между теми же температурами, то неравенство (81) можно представить в виде

$$(q_1 - q_2)/q_1 < (T_1 - T_2)/T_1, \qquad (82)$$

откуда

$$q_2/T_2 > q_1/T_1. \qquad (83)$$

Следовательно, если в изолированной системе между двумя источниками теплоты осуществляется необратимый цикл, то энтропия системы возрастает:

$$\Delta s_{сист} = s_2 - s_1 > 0. \qquad (84)$$

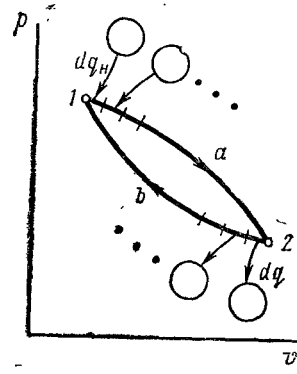

Рис. 16. Произвольные термодинамические процессы

Этот же вывод справедлив и для необратимых циклов, осуществляемых между любым количеством источников теплоты. Неравенство (83) можно представть следующим образом:

$$q_1/T_1 - q_2/T_2 < 0 \qquad (85)$$

или, что то же самое,

$$\Sigma q/T < 0. \qquad (86)$$

Таким образом, для любого необратимого цикла сумма приведенных теплот всегда есть величина отрицательная. Если рассмотреть произвольный необратимый цикл как совокупность бесконечно большого числа n необратимых элементарных циклов Карно и учесть условие (74), то на основе неравенства (86)

$$\oint dq/T < 0. \qquad (87)$$

Следовательно, в произвольном необратимом цикле интеграл Клаузиуса всегда отрицателен.

Рассмотрим произвольный необратимый цикл, составленный из двух процессов — необратимого *1-a-2* и обратимого *2-b-1* (рис. 16). Интеграл Клаузиуса для рассматриваемого цикла может быть записан в виде суммы двух интегралов:

$$\oint \frac{dq}{T} = \int_{(1\text{-}2)} \left(\frac{dq}{T}\right)^{необр} + \int_{(2\text{-}1)} \left(\frac{dq}{T}\right)^{обр} \qquad (88)$$

Отсюда с учетом (87)

$$\int_{(1\text{-}2)} \left(\frac{dq}{T}\right)^{\text{необр}} + \int_{(2\text{-}1)} \left(\frac{dq}{T}\right)^{\text{обр}} < 0. \qquad (89)$$

Для обратимого процесса в соответствии с выражением (76)

$$\int_{(2\text{-}1)} \left(\frac{dq}{T}\right)^{\text{обр}} = \int_{2}^{1} \frac{dq}{T} = s_1 - s_2,$$

поэтому

$$s_2 - s_1 > \int_{(1\text{-}2)} (dq/T)^{\text{необр}}, \qquad (90)$$

или в дифференциальной форме

$$ds > dq/T. \qquad (91)$$

Неравенства (90) и (91) справедливы для любого необратимого процесса и показывают, что в конечном необратимом процессе сумма приведенных теплот меньше изменения энтропии, полученного в обратимом процессе.

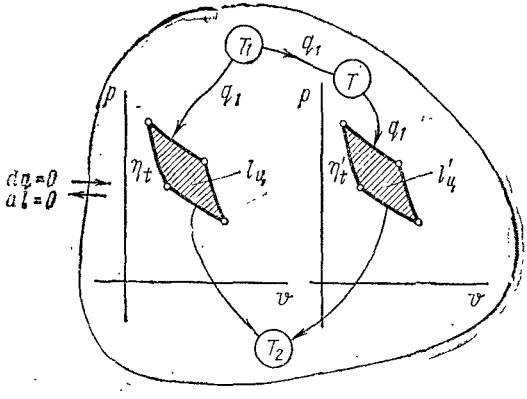

Рис. 17. Изолированная система с машинами, работающими по циклу Карно

Если необратимый процесс осуществляется в изолированной системе ($dq = 0$), то для такой системы

$$ds_{\text{сист}} > 0, \qquad (92)$$

т. е. энтропия системы в результате протекания в ней необратимых процессов возрастает.

Возрастание энтропии изолированной системы с реальными необратимыми процессами будет происходить до тех пор, пока ее значение не достигнет максимально возможного для данной системы.

Для пояснения этого важного вывода рассмотрим изолированную систему, в которой имеются три источника теплоты с температурами $T_1 > T > T_2$ (рис. 17). Эти источники теплоты можно использовать для получения работы в тепловых машинах-двигателях, работающих по циклам Карно. Допустим, что одна машина работает по циклу Карно с источниками теплоты, имеющими температуры T_1 и T_2, и совершает работу $l_ц$ с КПД цикла $\eta_t = 1 - T_2/T_1$. Другая машина работает по циклу Карно с источниками теплоты, имеющими температуры T и T_2, и совершает работу $l'_ц$ с КПД цикла $\eta_t = 1 - T_2/T$. Одновременно с работой машин теплота от источника с температурой $T_1 > T$

переходит к источнику с температурой T самопроизвольно за счет теплообмена. Как было показано выше, этот процесс является необратимым и приводит к увеличению энтропии системы. Пусть удельные теплоты q_1, поступающие в оба цикла, одинаковы, тогда удельная работа первого цикла $l_ц = q_1\eta_t = q_1 (1 - T_2/T_1)$ и второго цикла $l'_ц = q_1\eta'_t = q_1 (1 - T_2/T)$.

Ризность этих удельных работ циклов

$$l_ц - l'_ц = q_1 (T_2/T - T_2/T_1) = T_2 (q_1/T - q_1/T_1) = T_2\Delta s > 0,$$

здесь $\Delta s = q_1/T - q_1/T_1 > 0$, так как

$$T_1 > T.$$

Таким образом, во втором случае количество полученной работы меньше, чем в первом случае, несмотря на то что в обе машины было подведено одно и то же количество теплоты q_1. Уменьшение работы пропорционально увеличению энтропии Δs. При передаче теплоты q_1 за счет теплообмена непосредственно холодному источнику она не может быть использована для получения работы, так как в рассматриваемой системе нет источника теплоты с температурой, меньшей T_2. Увеличение энтропии в этом случае было бы наибольшим. При наличии в системе необратимых процессов возврат системы в исходное состояние путем использования работы, полученной в прямом цикле, для привода холодильной машины невозможен. Поэтому в системе будет происходить непрерывное возрастание энтропии, сопровождающееся выравниванием температур, и система непрерывно будет стремиться к более равновесному состоянию, чем первоначальное.

Энтропия изолированной системы имеет максимум в состоянии равновесия, когда в системе не остается разностей температур и становятся невозможными самопроизвольные процессы. Это свойство энтропии изолированной системы можно рассматривать как одну из формулировок второго закона термодинамики: *энтропия всякой изолированной системы стремится к максимуму.*

Значение энтропии можно рассматривать как показатель большего или меньшего приближения изолированной системы к равновесному состоянию, а значит, и возможности протекания в ней термодинамических процессов.

Происходящие в изолированных системах явления увеличения энтропии при протекании в ней реальных процессов дали повод Клаузиусу высказать следующую формулировку обоих законов термодинамики: «Энергия мира постоянна, энтропия мира стремится в максимуму» и развить тем самым мысль, что все процессы, происходящие во Вселенной, ввиду их односторонности должны будут со временем привести Вселенную в такое состояние, в котором все жизненные процессы должны замереть. Такое состояние принято называть «тепловой смертью» Вселенной.

Однако такой вывод Клаузиуса о «тепловой смерти» Вселенной противоречит закону сохранения и превращения энергии и несовместим с позицией диалектического материализма. Ошибка Клаузиуса состоит и в том, что он распространил закономерности, присущие только изолированным системам ограниченных размеров, на бесконечную

Вселенную. Не исключена возможность, что в бесконечной Вселенной могут существовать процессы, протекающие с уменьшением энтропии и обеспечивающие условия бесконечного ее существования.

§ 19. Статистический смысл второго закона термодинамики

В термодинамической системе, выведенной из состояния равновесия и предоставленной самой себе, начинают протекать самопроизвольные процессы, в результате которых система возвращается в равновесное наиболее вероятное термодинамическое состояние, а энтропия системы увеличивается и достигает своего максимального значения. Уже в этой формулировке второго закона термодинамики видна связь между энтропией и термодинамической вероятностью системы.

Следует различать макроскопическое и микроскопическое состояния термодинамической системы. Макросостояние системы определяется термодинамическими параметрами системы: давлением, температурой, удельным объемом. Микросостояние системы определяется совокупностью параметров, определяющих состояние каждой молекулы системы: скоростью, положением в пространстве и т. д.

Одному и тому же макросостоянию системы может соответствовать большое число микросостояний. Различие между микросостояниями может быть обусловлено такими признаками, как, например, распределение молекул в пространстве, их скоростей по значениям и направлениям. При данном макросостоянии может происходить непрерывная смена микросостояний.

Термодинамической вероятностью называется число микросостояний, реализующих данное макросостояние. В отличие от математической вероятности, значение которой всегда меньше единицы, термодинамическая вероятность выражается целым большим числом.

Если в изолированной системе происходит самопроизвольный процесс, в результате которого изменяется макросостояние системы, то новое макросостояние должно быть более устойчивым, чем предыдущее, должно реализоваться большим количеством микросостояний, т. е. иметь большую термодинамическую вероятность, что соответствует формулировке второго закона термодинамики, данной Больцманом.

Для установления связи между энтропией и термодинамической вероятностью можно воспользоваться свойством аддитивности энтропии системы и формулой для термодинамической вероятности.

Для системы, состоящей из двух подсистем, ее энтропия

$$S = S_1 + S_2, \tag{93}$$

а термодинамическая вероятность W представляет собой произведение термодинамических вероятностей W_1 и W_2 подсистем

$$W = W_1 W_2. \tag{94}$$

Так как $S_1 = f(W_1)$, $S_2 = f(W_2)$, $S = f(W)$, то с учетом (93) и (94) $f(W) = f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2)$. Такое равенство возможно при выполнении условия $f(W) = K \ln W$. Следовательно.

$$S = K \cdot \ln W. \tag{95}$$

Это и есть известная формула Больцмана, устанавливающая связь между энтропией S и термодинамической вероятностью W: энтропия изолированной системы в каком-либо состоянии пропорциональна натуральному логарифму термодинамической вероятности данного состояния.

Для определения постоянной K необходимо произвести вычисления, основанные на квантовой статистике. Оказалось, что константа K, называемая константой Больцмана, представляет собой универсальную газовую постоянную, отнесенную к одной молекуле.

Отличие статистической формулировки второго закона термодинамики от феноменологических состоит в том, что статистическая формулировка указывает на самопроизвольные процессы, сопровождаемые ростом энтропии, как на наиболее вероятные, тогда как феноменологическая трактовка этих процессов рассматривает их как единственно возможные. Следовательно, статистическая формулировка второго закона термодинамики допускает вероятность самопроизвольных процессов, происходящих с уменьшением энтропии. Отсюда следует, что увеличение энтропии изолированной системы отражает лишь наиболее вероятные (но не все возможные) направления действительных процессов.

Таким образом, второй закон термодинамики применим для физических систем, состоящих из очень большого числа молекул, а статистическое толкование второго закона термодинамики опровергает теорию «тепловой смерти» Вселенной. Даже без учета того, что Вселенную нельзя рассматривать как изолированную систему, в такой системе должны происходить флуктуации, размеры которых могут быть соизмеримы с земными размерами.

§ 20. Общая математическая формулировка второго закона термодинамики. Максимальная работа

Выражения (71), (75), (77) для обратимых и (86), (91) и (92) для необратимых циклов и процессов являются наиболее общими математическими формулировками второго закона термодинамики. Все они содержат новую термодинамическую величину — энтропию, поэтому второй закон термодинамики можно назвать законом возрастания энтропии, в то время как первый закон — законом сохранения энергии системы. Энергия изолированной системы постоянна, а энтропия растет. Указанные выше выражения второго закона термодинамики в обобщенной форме характеризуются неравенствами (87), (90) и (91), представленными в форме

$$\oint dq/T \leqslant 0; \tag{96}$$

$$ds \geqslant dq/T; \tag{97}$$

$$s_2 - s_1 \geqslant \int_1^2 dq/T. \tag{98}$$

Знак равенства относится к обратимым, а знак неравенства — к необратимым циклам и процессам. Выражение (98) показывает, что изменение энтропии можно подсчитать только для обратимых процессов, для необратимых процессов можно судить лишь о ее качественном изменении.

В обратимых процессах изменение энтропии характеризует направление теплообмена. Если $dq > 0$, т. е. теплота к рабочему телу подводится, то его энтропия в соответствии с неравенством (41) возрастает ($ds > 0$). При отводе теплоты ($dq < 0$) энтропия тела уменьшается ($ds < 0$). Неравенство (97) можно представить в виде

$$T ds \geqslant dq \tag{99}$$

или с учетом первого закона термодинамики

$$T ds \geqslant du + dl; \quad T ds \geqslant du + p dv. \tag{100}$$

Эти соотношения называются объединенными уравнениями первого и второго законов термодинамики.

Второй закон термодинамики позволяет выявить условия, обеспечивающие получение максимальной работы, которую может произвести термодинамическая система.

Как было показано выше, изолированная термодинамическая система может произвести работу только в том случае, если она не находится в равновесном состоянии, т. е. если температура или давление отдельных тел, входящих в систему, не одинаковы. По мере производства работы система будет приближаться к равновесному состоянию и после достижения равновесного состояния работоспособность системы оказывается исчерпанной. Естественно, что для производства наибольшей возможной работы при переходе системы из равновесного состояния в неравновесное необходимо, чтобы все процессы, протекающие в системе, были обратимыми.

§ 21. Энтропийная sT-диаграмма

Понятие энтропии как параметра состояния позволяет ввести очень удобную для анализа термодинамических циклов sT-диаграмму, в которой по оси абсцисс откладывается энтропия, а по оси ординат — абсолютная температура тела. Любая точка такой диаграммы определяет состояние рабочего тела (см. рис. 8).

Любой обратимый термодинамический процесс, изображенный в координатах v, p, может быть перенесен в координаты s, T. Для этого необходимо знать уравнение процесса $f(p, v) = 0$, уравнение состояния рабочего тела $f(p, v, T) = 0$ и зависимость $s = f(p, v)$ энтропии от параметров состояния p и v.

Для отыскания точки процесса на диаграмме по уравнению состояния и известным значениям v и p определяют температуру T и значение энтропии s. При этом допускается некоторая условность в выборе начала отсчета энтропии. Это не имеет практического значения, так как при расчетах используются только изменения энтропии процессов, а не ее абсолютные значения. Аналогичным образом определяются зна-

чения температуры и энтропии для промежуточных точек. Кривая, проходящая через эти точки, и будет изображением процесса в координатах s, T.

sT-диаграмма дает представление о количестве теплоты, подведенной (или отведенной) к рабочему телу в процессе в виде площади под процессом (пл. *122'1'*). По sT-диаграмме можно судить также о направлении теплообмена между источником теплоты и рабочим телом. Как уже отмечалось, направление теплового потока должно совпадать с алгебраическим знаком ds, так как абсолютная температура T — всегда положительная величина.

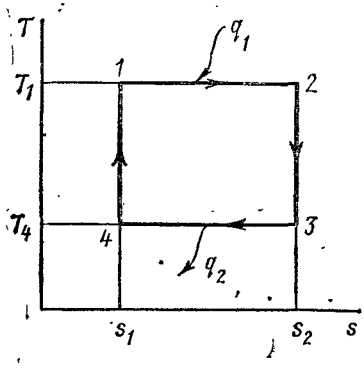

Рис. 18. Цикл Карно в sT-диаграмме

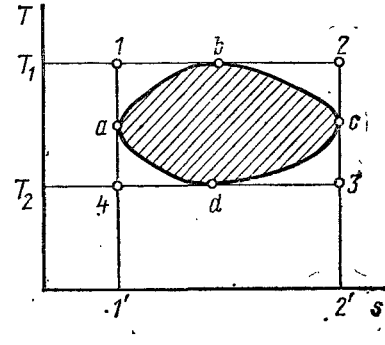

Рис. 19. Произвольный цикл в sT-диаграмме

Таким образом, обратимый процесс с увеличением энтропии идет с подводом теплоты, а обратимый процесс с уменьшением энтропии идет с отводом теплоты от рабочего тела. Любой обратимый термодинамический цикл в sT-диаграмме изображается замкнутым контуром (см. рис. 8, *б*), причем для тепловых машин-двигателей направление контура по часовой стрелке *1-2-3-4*, а для холодильных машин — против часовой стрелки *4-3-2-1*. Количество теплоты, превращенной в полезную работу, на sT-диаграмме изображается пл. *1234*.

Цикл Карно в sT-диаграмме изображается прямоугольником с двумя изотермами *1-2* и *3-4* и двумя адиабатами *4-1* и *2-3* (рис. 18). Количество удельной теплоты, подведенной к рабочему телу в этом цикле, определяется площадью под процессом *1-2* $q_1 = T_1(s_2 - s_1)$, а отдаваемой холодному источнику — под процессом *3-4* $q_2 = T_2(s_2 - s_1)$. В связи с этим работа цикла $l_п = q_1 - q_2$ характеризуется пл. *12341* прямоугольника.

Следовательно, термический КПД цикла Карно определяется отношением

$$\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1(s_1 - s_2) - T_2(s_1 - s_2)}{T_1(s_1 - s_2)} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

ранее полученным аналитическим путем.

С помощью sT-диаграммы легко доказать, что термический КПД любого обратимого цикла, осуществляемого между двумя источни-

ками теплоты, меньше КПД обратимого цикла Карно, реализуемого между предельными температурами этих источников. Для этого следует сравнить произвольный обратимый цикл *a-b-c-d-a* с циклом Карно *1-2-3-4*, протекающим между предельными температурами произвольного цикла (рис. 19).

В этом случае для цикла Карно

$$\eta_t^{\text{К}} = \text{пл. } 1'432'/\text{пл. } 1'122'$$

и для произвольного цикла *a-b-c-d-a*

$$\eta_t^{\text{п}} = \text{пл. } 1'adc2'/\text{пл. } 1'abc2'.$$

Из сравнения этих двух формул следует, что $\eta_t^{\text{К}} > \eta_t^{\text{п}}$.

По степени заполнения любым обратимым циклом соответствующего цикла Карно можно судить об экономичности этого цикла. Чем ближе обратимый цикл приближается к циклу Карно (чем выше заполнение площади цикла Карно данным циклом), тем выше его экономичность.

Глава IV
ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 22. Основные характеристические функции

Необходимость введения характеристических функций в термодинамику впервые была теоретически обоснована Масье (1869), однако в наиболее строгом и полном изложении метод характеристических функций получил в работах Дж. Гиббса (1873—1878). Гиббс показал, что из всего множества термодинамических функций можно выбрать такие функции, частные производные которых наиболее просто выражаются через термодинамические параметры. Построение термодинамического анализа на особых свойствах таких функций и составляет основу метода характеристических функций.

В основу построения метода положено обобщенное уравнение первого закона термодинамики (38). Так как внутренняя энергия является функцией состояния, то ее дифференциал обладает свойствами полного дифференциала. Если выбрать в качестве независимых переменных величины s, v, s_1, ..., x_k, то в этом случае полное изменение удельной внутренней энергии можно представить в виде

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{v,\, x_1, \ldots, x_k} ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{s,\, x_1, \ldots, x_k} dv + \left(\frac{\partial u}{\partial x_1}\right)_{s,\, v,\, x_2, \ldots, x_k} dx_1 + \\ + \ldots + \left(\frac{\partial u}{\partial x_k}\right)_{s,\, v,\, x_1, \ldots, x_{k-1}} dx_k. \qquad (101)$$

Сравнение полученного выражения с уравнением (38) показывает, что

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{v,\ x_1,\ldots,\ x_k} = T;\ \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{s,\ x_1,\ldots,\ x_k} = -p;$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x_1}\right)_{s,\ v\ x_2,\ldots,\ x_k} = -X_1;\ldots;\ \left(\frac{\partial u}{\partial x_k}\right)_{s,\ v,\ x_1,\ldots,\ x_{k-1}} = -X_k.$$

Таким образом, удельная внутренняя энергия является одной из характеристических функций, если ее изменение рассматривается в переменных s, v, x_1, ..., x_k. Для простоты и наглядности изложения можно ограничиться рассмотрением термодеформационной системы, для которой уравнение первого закона термодинамики принимает более простой вид (39).

В этом случае $u = f(s, v)$, поэтому дифференциал ее получит вид

$$du = (\partial u/\partial s)_v\, ds + (\partial u/\partial v)_s dv. \qquad (102)$$

Сопоставление этого выражения с уравнением (39) показывает, что

$$(\partial u/\partial s)_v = T,\ (\partial u/\partial v)_s = -p. \qquad (103)$$

Уравнение (45) показывает, что характеристической функцией является удельная энтальпия с независимыми переменными s и p. Полный дифференциал функциональной зависимости $i = f(s, p)$ имеет вид

$$di = (\partial i/\partial s)_p ds + (\partial i/\partial p)_s dp. \qquad (104)$$

Сопоставление с уравнением (45) показывает, что

$$(\partial i/\partial s)_p = T,\ (\partial i/\partial p)_s = v. \qquad (105)$$

Следовательно, энтальпия (44) является характеристической функцией с иезавимыми переменными s и p.

Уравнение первого закона термодинамики в форме (51) свидетельствует о том, что свободная энергия (50) также является характеристической функцией с независимыми переменными v и T. Дифференциал функциональной зависимости $F = f(v, T)$ имеет вид

$$dF = (\partial F/\partial T)_v\, dT + (\partial F/\partial v)_T\, dv, \qquad (106)$$

а ее частные производные определяются из сопоставления полученного выражения с уравнением (51):

$$(\partial F/\partial T)_v = -s,\ (\partial F/\partial v)_T = -p. \qquad (107)$$

Таким образом, свободная энергия (50) является характеристической функцией при независимых переменных T и v.

Уравнение (53) первого закона термодинамики показывает, что свободная энтальпия зависит от p и T, т. е. $G = f(p, T)$. Полный дифференциал этой функции имеет вид

$$dG = (\partial G/\partial T)_p\, dT + (\partial G/\partial p)_T\, dp. \qquad (108)$$

Частные производные функции G могут быть выражены через термодинамические параметры, если сопоставить уравнения (53) и (108):

$$(\partial G/\partial T)_p = -s, \quad (\partial G/\partial p)_T = v. \tag{109}$$

Это означает, что свободная энтальпия является характеристической функцией при независимых переменных T и p.

§ 23. Свойства характеристических функций

При соответствующем выборе независимых переменных для термомеханической системы получены следующие четыре характеристические функции: $u(s, v)$, $i(s, p)$, $F(T, v)$, $G(T, p)$. Все эти функции обладают особым свойством — их частные производные по определенным независимым переменным могут быть выражены через сопряженные термодинамические параметры согласно соотношениям (103), (105), (107) и (109):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p; \quad \left(\frac{\partial i}{\partial s}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_s = v;$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -s, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -p; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -s, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = v.$$

Это особое свойство характеристических функций существенно упрощает весь термодинамический анализ.

Как было отмечено ранее, дифференциалы характеристических функций в математическом смысле являются полными дифференциалами, а уравнения вида

$$d\Psi = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_k}\right)_{x_l} dx_k + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_l}\right)_{x_k} dx_l$$

представляют собой линейные дифференциальные соотношения. Согласно свойству полного дифференциала, вторая производная от функции Ψ не зависит от порядка дифференцирования

$$\frac{\partial}{\partial x_l}\left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_k}\right) = \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_l}\right). \tag{110}$$

В соответствии с этим соотношением смешанные производные, например, производные от внутренней энергии (39), можно записать в виде

$$\left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v\right]_s = \left[\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s\right]_v,$$

или после замены частных производных $(\partial u/\partial s)_v$ и $(\partial u/\partial v)_s$ через термодинамические параметры согласно выражениям (103) имеем

$$(\partial T/\partial v)_s = -(\partial p/\partial s)_v. \tag{111}$$

Остальные дифференциальные соотношения можно получить, если воспользоваться уравнениями (104), (106), (108) и соответствующими соотношениями (103), (105), (107) и (109):

$$(\partial T/\partial p)_s = (\partial v/\partial s)_p; \tag{112}$$

$$(\partial s/\partial v)_T = (\partial p/\partial T)_v; \tag{113}$$

$$(\partial s/\partial p)_T = -(\partial v/\partial T)_p. \tag{114}$$

Уравнения (111)—(114) называются дифференциальными соотношениями термодинамики или соотношениями взаимности Максвелла и широко используются в термодинамическом анализе. Эти соотношения, являясь следствием первого и второго законов термодинамики, в такой же степени достоверны, как и сами основные законы.

Через характеристические функции могут быть легко выражены как термодинамические характеристики вещества, так и его теплоемкости. Так, например, вторая производная $(\partial^2 u/\partial s^2)_v$ согласно уравнению (103) преобразуется:

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}\right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = T\left(\frac{\partial T}{T\partial s}\right)_v = T\left(\frac{\partial T}{\partial q}\right)_v.$$

Удельная теплота ∂q, полученная системой в процессе при постоянном объеме и при элементарном изменении температуры ∂T, может быть определена в виде произведения

$$\partial q = c_v \partial T,$$

где c_v — удельная теплоемкость системы в процессе при постоянном объеме.

Следовательно, $(\partial q/\partial T)_v = c_v$
и тогда $(\partial^2 u/\partial s^2)_v = T/c_v$,

$$\text{или } c_v = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}\right)_v}.$$

Аналогичным образом из соотношения (103) следует, что

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s.$$

Деление полученного соотношения на удельный объем v_0 системы при нормальных условиях дает, по аналогии с выражением (6), коэффициент адиабатной сжимаемости

$$\beta_s = -\frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = \frac{1}{v_0\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_s}.$$

Характеристические функции обладают еще одним замечательным свойством, которое в полной мере проявляется лишь при анализе сложных термодинамических систем. Применяя преобразование Лежандра к уравнению (38), т. е. вычитая из левой и правой частей уравнения дифференциалы произведения сопряженных термодинамических

параметров d $(-pv)$, d (Ts) и d $(Ts - pv)$, можно представить дифференциалы характеристических функций в виде

$$\left.\begin{aligned} du &= Tds - pdv - \sum_{k=1}^{n} X_k\, dx_k; \\ di &= Tds + vdp - \sum_{k=1}^{n} X_k\, dx_k; \\ dF &= -sdT - pdv - \sum_{k=1}^{n} X_k\, dx_k; \\ dG &= -sdT + vdp - \sum_{k=1}^{n} X_k\, dx_k, \end{aligned}\right\} \quad (115)$$

где X_k — обобщенная сила; x_k — обобщенная координата.

Нетрудно заметить, что по изменению характеристических функций при соответствующих условиях сопряжения с окружающей средой можно определить максимальную работу немеханического характера. Действительно,

$$\left.\begin{aligned} &\text{при } s = \text{const и } v = \text{const } du = -\sum_{k=1}^{n} X_k\, dx_k; \\ &\text{при } s = \text{const и } p = \text{const } di = -\sum_{k=1}^{n} X_k\, dx_k; \\ &\text{при } T = \text{const и } v = \text{const } dF = -\sum_{k=1}^{n} X_k\, dx_k; \\ &\text{при } T = \text{const и } p = \text{const } dG = -\sum_{k=1}^{n} X_k\, dk_k. \end{aligned}\right\} \quad (116)$$

Из анализа соотношений (116) следует, что сумма элементарных работ немеханического характера может быть определена через изменение характеристических функций при соответствующем выборе условий сопряжения с окружающей средой. В аналитической механике функции, дифференциал которых с обратным знаком равен элементарной работе, называются потенциалами. Поэтому, по аналогии, характеристические функции в термодинамике также называют термодинамическими потенциалами.

§ 24. Дифференциальные уравнения для внутренней энергии, энтальпии и энтропии

Уравнения в частных производных от характеристических функций называются дифференциальными уравнениями термодинамики. Как было показано на примере внутренней энергии, частные производные характеристических функций однозначно определяют физические свойства вещества, поэтому дифференциальные уравнения термодинамики, по существу, отражают связи между различными физическими эффек-

тами, вытекающие из первого и второго законов термодинамики. Эти уравнения позволяют, в частности, выразить величины du, di, ds, входящие в уравнение первого закона термодинамики, через основные термодинамические характеристики вещества и использовать основное уравнение термодинамики для термодинамического анализа и практических расчетов.

Ниже приводятся основные дифференциальные уравнения термодинамики применительно к системам, состояние которых определяется парами термодинамических параметров p, T; v, T; v, p.

Независимые переменные v, T. Если рассматривать внутреннюю энергию как функцию независимых переменных v и T, то ее дифференциал можно представить в виде суммы:

$$du = (\partial u/\partial T)_v dT + (\partial u/\partial v)_T dv. \qquad (117)$$

Частные производные, входящие в это выражение, можно найти через термодинамические параметры и их производные. Так, из уравнения (39) следует, что при $T = \text{const}$

$$du_T = Tds_T - pdv_T,$$

откуда

$$(\partial u/\partial v)_T = T(\partial s/\partial v)_T - p, \qquad (118)$$

или с учетом соотношения взаимности (113)

$$(\partial u/\partial v)_T = T(\partial p/\partial T)_v - p. \qquad (119)$$

Производную $(\partial u/\partial T)_v$ можно определить следующим образом. Количество теплоты Tds, входящее в уравнение (39), определяется удельной теплоемкостью c так, что

$$du = cdT - pdv, \qquad (120)$$

или при $v = \text{const}$

$$du_v = c_v dT_v.$$

Отсюда

$$du_v/dT_v = (\partial u/\partial T)_v = c_v. \qquad (121)$$

Подстановка (119) и (121) в (117) дает выражение для определения du в виде суммы:

$$du = c_v dT + [T(\partial p/\partial T)_v - p]dv. \qquad (122)$$

Дифференциальное уравнение для энтропии можно получить, совместно решая уравнения (39) и (122).

$$ds = c_v dT/T + (\partial p/\partial T)_v dv. \qquad (123)$$

Независимые переменные p и T. Энтальпия является функцией состояния, поэтому дифференциал функциональной зависимости $i = f(p, T)$ имеет вид

$$di = (\partial i/\partial T)_p dT + (\partial i/\partial p)_T dp. \qquad (124)$$

Частная производная $(\partial i/\partial p)_T$ может быть определена из уравнения (45), если его рассматривать при условии $T = \text{const}$. Так как в этом случае

$$di_T = Tds_T + vdp_T,$$

то

$$(\partial i/\partial p)_T = T\,(\partial s/\partial p)_T + v, \qquad (125)$$

или с учетом (114)

$$(\partial i/\partial p)_T = -T\,(\partial v/\partial T)_p + v. \qquad (126)$$

Частная производная $(\partial i/\partial T)_p$ уравнения (124) также определяется из уравнения (45) при условии $p = \text{const}$. В этом случае $di_p = Tds_p = \partial q$.

Элементарное количество удельной теплоты ∂q, полученное системой в процессе при постоянном давлении ($p = \text{const}$) и при элементарном изменении температуры ∂T, может быть определено как произведение:

$$\partial q = c_p \partial T,$$

где c_p — удельная темплоемкость системы в процессе при постоянном давлении. Следовательно,

$$(\partial i/\partial T)_p = c_p. \qquad (127)$$

С учетом (126) и (127) уравнение (124) преобразуется:

$$di = c_p dT - [T\,(dv/\partial T)_p - v]dp. \qquad (128)$$

Дифференциальное уравнение для удельной энтропии в переменных p и T получается при подстановке соотношений (128) в уравнение (45):

$$ds = c_p dT/T - (\partial v/\partial T)_p dp. \qquad (129)$$

Независимые переменные v и p. Если в качестве независимых переменных выбрать v и p, то дифференциал удельной внутренней энергии можно представить в виде

$$du = (\partial u/\partial p)_v dp + (\partial u/\partial v)_p dv. \qquad (130)$$

Так как $(\partial u/\partial p)_v = (\partial u/\partial T)_v\,(\partial T/\partial p)_v$,
то в соответствии с выражением (121)

$$(\partial u/\partial p)_v = c_v\,(\partial T/\partial p)_v. \qquad (131)$$

Производную $(\partial u/\partial v)_p$ можно определить из уравнения (120), если в последнем учесть условие $p = \text{const}$. В этом случае

$$du_p = c_p dT_p - pdv_p,$$

откуда

$$(\partial u/\partial v)_p = c_p\,(\partial T/\partial v)_p - p. \qquad (132)$$

Подставляя значения частных производных (131), (132) в выражение (130), можно получить дифференциальное уравнение для удельной внутренней энергии в переменных v, p

$$du = c_v\,(\partial T/\partial p)_v dp + [c_p\,(\partial T/\partial v)_p - p]dv. \qquad (133)$$

Выражение для энтропии получается при подстановке выражения (133) в уравнение (39):

$$ds = \frac{c_v}{T}(\partial T/\partial p)_v\,dp + \frac{c_p}{T}(\partial T/\partial v)_p\,dv. \qquad (134)$$

Дифференциальное уравнение для удельной энтальпии в переменных v и p может быть получено, если подставить выражение (134) в уравнение (45):

$$di = c_p(\partial T/\partial v)_p dv + [c_p(\partial T/\partial p)_v + v]dp. \qquad (135)$$

§ 25. Дифференциальные уравнения для удельных теплоемкостей c_v и c_p

Для определения связи между c_v и c_p следует воспользоваться уравнением (39), которое можно представить в виде

$$dq = c\,dT = du + p\,dv.$$

Здесь c — удельная теплоемкость системы в произвольном процессе. Подстановка в полученное уравнение соотношения (122) дает

$$c\,dT = c_v dT + T(\partial p/\partial T)_v dv,$$

откуда при условии постоянства давлений (p = const) можно получить уравнение Майера

$$c_p - c_v = T(\partial p/\partial T)_v(\partial v/\partial T)_p. \qquad (136)$$

Соотношение (136) показывает, что разность $c_p - c_v$ определяется термической упругостью $(\partial p/\partial T)_v$ и термической расширяемостью $(\partial v/\partial T)_p$ рабочего тела. Ранее отмечалось, что алгебраические знаки производных, входящих в выражение (136), могут быть либо оба положительными (нормальные вещества), либо оба отрицательными (аномальные вещества), поэтому произведение этих производных всегда положительно. Вследствие этого c_p всегда больше c_v.

Зависимость теплоемкостей от давления и объема можно установить с помощью уравнений (123) и (129). В этих уравнениях дифференциал удельной энтропии является полным, поэтому смешанные производные, построенные согласно правилу (110), должны быть равны между собой, т. е.

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{c_p}{T}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left[-\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]_p; \quad \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{c_v}{T}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right]_v.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \qquad (137)$$

и

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v. \qquad (138)$$

Соотношения (137), (138) позволяют вычислить зависимость теплоемкостей от давления и удельного объема. С этой целью их необходимо проинтегрировать с учетом постоянства температуры, в результате имеем

$$c_v = \int_v \left[T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \mathrm{d}v \right]_T + f(T) \tag{139}$$

и

$$c_p = \int_p \left[T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \mathrm{d}p \right]_T + f(T). \tag{140}$$

Если известно уравнение состояния или опытным путем определены

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]_p, \quad \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right]_v,$$

т. е. производные от изобарной расширяемости и изохорной упругости, то интегрирование выражений (139), (140) должно привести к зависимостям c_p и c_v от термодинамических параметров p, v и T в виде функциональных зависимостей

$$c_v = c_v(p, v, T)$$

и

$$c_p = c_p(p, v, T).$$

Можно решить и обратную задачу, т. е. по экспериментальным данным с помощью соотношений (137), (138) построить эмпирическое уравнение состояния реального рабочего тела.

Глава V
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

§ 26. Общие условия термодинамического равновесия

Любая термодинамическая система может находиться как в равновесном, так и в неравновесном состояниях, но если устранить причины, вызвавшие отклонение термодинамической системы от состояния равновесия, то она самопроизвольно вернется в состояние равновесия и будет сохранять его неопределенное время. Общим условием равновесия в механике является требование равенства нулю суммы работ по так называемым виртуальным (малым) перемещениям, не противоречащим основным связям системы:

$$\delta L_{\text{м}} = \sum_{k=1}^{n} X_k \, \mathrm{d}x_k = 0. \tag{141}$$

Условию (141) соответствует экстремум потенциальной энергии. Если это минимум, то при смещении от состояния равновесия расходуется положительная работа ($\delta^2 L_{\text{м}} > 0$) и состояние равновесия яв-

ляется устойчивым. Если $\delta^2 L_м < 0$, то состояние равновесия неустойчиво, и если $\delta^2 L_м = 0$, то безразлично.

Условия равновесия механических систем являются частным случаем равновесия более сложных термодинамических систем.

В термодинамике роль потенциальной энергии выполняют характеристические функции, дифференциалы которых (115) в общем случае могут быть представлены в форме

$$\left.\begin{aligned} du &\leqslant Tds - pdv - \sum_{k=1}^{n} X_k\, dx_k; \\ di &\leqslant Tds + vdp - \sum_{k=1}^{n} X_k\, dx_k; \\ dF &\leqslant -sdT - pdv - \sum_{k=1}^{n} X_k\, dx_k; \\ dG &\leqslant -sdT + vdp - \sum_{k=1}^{n} X_k\, dx_k. \end{aligned}\right\} \quad (142)$$

Условия равновесия для различных условий сопряжения термодинамической системы с окружающей средой можно сформулировать при рассмотрении более простого случая термодеформационной системы, для которой $\sum_{k=1}^{n} X_k dx_k = 0$, и система уравнений (142) принимает вид

$$\left.\begin{aligned} du &\leqslant Tds - pdv; \\ di &\leqslant Tds + vdp; \\ dF &\leqslant -sdT - pdv; \\ dG &\leqslant -sdT + vdp. \end{aligned}\right\} \quad (143)$$

Наиболее удобно эти условия сопряжения системы с окружающей средой определенным образом конкретизировать.

Так, например, пусть в системе совершаются термодинамические процессы при постоянных u и v. Этот случай соответствует полной изоляции системы от внешнего воздействия. Согласно первому равенству (143), в этом случае $Tds \geqslant 0$. Это неравенство свидетельствует о том, что при протекании в изолированной системе необратимых процессов ее энтропия увеличивается ($ds > 0$) до тех пор, пока не будет достигнуто условие устойчивого состояния равновесия, т. е. условие максимума ($ds = 0$, $s = s_{max}$). Никакие отклонения от этого состояния равновесия самопроизвольно возникнуть не могут, так как энтропия при таких отклонениях системы должна была бы принимать значения, меньшие максимального, что противоречит второму закону термодинамики.

В тех случаях, когда процессы в термодинамической системе происходят при постоянных s и v, то из первого соотношения (143) следует, что $du \leqslant 0$.

В этих условиях внутренняя энергия убывает и при достижении состояния равновесия принимает свое минимальное значение ($du = 0$,

$u = u_{min}$). При этом необходимо иметь в виду, что условие $s = const$ в данном случае не означает адиабатной изоляции системы от окружающей среды, так как вследствие протекания в системе необратимых процессов для поддержания постоянства энтропии теплоту от системы необходимо отводить.

Если термодинамические процессы протекают в системе при постоянных s и p, то из второго соотношения (143) следует условие $di \leqslant 0$.

Таким образом, при принятых ограничениях энтальпия системы будет уменьшаться и в состоянии равновесия примет свое минимальное значение ($di = 0$, $i = i_{min}$).

При термодинамических процессах, протекающих в условиях постоянства T, v, можно использовать третье уравнение (143). Это приведет к неравенству $dF \leqslant 0$. Таким образом, при выбранных условиях приближение термодинамической системы к состоянию равновесия характеризуется стремлением свободной энергии к своему минимальному значению. В состоянии равновесия $dF = 0$, $F = F_{min}$.

При постоянных T, p следует использовать четвертое неравенство (143), из которого следует $dG \leqslant 0$, а условием равновесия является минимум свободной энтальпии ($dG = 0$, $G = G_{min}$).

Таким образом, при достижении термодинамической системой состояния устойчивого равновесия в зависимости от условий сопряжения системы с окружающей средой соответствующая характеристическая функция принимает свое минимальное значение. Выводы эти применимы как к простым термодинамическим системам, так и к сложным.

§ 27. Сводное уравнение двух законов термодинамики для сложных систем

Системы, к которым применим термодинамический метод исследования, в общем случае являются сложными системами, состоящими из тел различного химического состава, находящихся в различных агрегатных состояниях. При этом между телами, образующими термодинамическую систему, могут протекать различные химические реакции и переходы веществ из одних фаз в другие. В связи с этим анализу условий равновесия сложных систем должно предшествовать введение ряда новых понятий и определений.

Всякое независимое химически различное вещество, входящее в систему, содержание которого не зависит от других составляющих, называется **компонентом**.

Например, раствор хлористого натрия в воде состоит из двух компонентов NaCl и H_2O, причем молекулы NaCl диссоциированы в водном растворе на ионы Na^+ и Cl^-. Однако ионы нельзя рассматривать в качестве компонентов, так как число их (Na^+ и Cl^-) взаимозависимо.

Различные формы одного и того же вещества, отличающиеся физическими свойствами и ограниченные друг от друга видимыми макроскопическими поверхностями раздела, называются **фазами**. Понятие фазы не следует отождествлять с понятием агрегатного состоя-

ния вещества. В то время как в природе существует всего три агрегатных состояния (газообразное, жидкое и твердое), число фаз может быть неограниченным. Например, твердое вещество может существовать в нескольких фазах, отличающихся между собой различными кристаллическими модификациями.

Гомогенная система — это физически однородная система, состоящая из одного или нескольких компонентов, находящихся в одинаковых агрегатных состояниях, и обладающая одинаковыми физическими свойствами во всех своих частях. Примером гомогенных систем могут служить смеси газов или растворы.

Гетерогенная система — это физически неоднородная система, состоящая из одного или нескольких компонентов, находящихся в различных фазах. Как гомогенная, так и гетерогенная системы могут состоять из химически активных компонентов.

Характерным признаком сложных термодинамических систем является изменение массы веществ, входящих в систему, в результате протекания химических реакций и фазовых переходов, так как в конечном счете процессы химического или фазового превращения состоят в перераспределении массы между фазами или веществами, составляющими систему. Следовательно, масса играет роль координаты состояния в этих процессах. Процессы перераспределения массы могут протекать и в системах, полностью изолированных от окружающей среды если предварительно будут созданы необходимые условия.

Гиббс показал, что причину возникновения фазовых и химических превращений следует искать в неоднородностях, возникающих в самой системе, ввел в термодинамику понятие химического потенциала и показал, что неоднородность поля химических потенциалов приводит к процессам перераспределения массы. Интенсивной величиной (потенциалом) в выражении работы химических сил рассматриваемых процессов химических и фазовых превращений являются химические потенциалы компонентов $\mu_к$.

Пусть имеется сложная термодинамическая система, которая ограничена контрольной поверхностью, непроницаемой для веществ, составляющих систему. Энергетическое взаимодействие такой системы с окружающей средой вызывает перераспределение веществ в системе в форме фазовых и химических превращений. Если мысленно разбить систему на подсистемы, число которых равно количеству веществ, участвующих в химических реакциях или фазовых переходах, и взаимодействие системы с окружающей средой считать равновесным, то для системы в целом изменение удельной внутренней энергии определится уравнением (39).

Так как система в целом находится в равновесии с окружающей средой, то обмен количеством теплоты и работой каждой из подсистем с окружающей средой носит также равновесный характер, поэтому неравновесность химических процессов может выражаться только в перераспределении массы внутри системы. Тогда для каждой из подсистем

$$du_к = Tds'_к - pdv_к + \mu^e_к \, d\, m_к, \qquad (144)$$

где $dm_к$ — изменение массы подсистемы.

Так как процесс переноса массы неравновесен по своей природе, то в выражении (144) учтено значение внешнего химического потенциала $\mu_к^e$.

Связь между внешним и внутренним потенциалами рассматриваемой подсистемы устанавливается уравнением

$$\mu_к^e = \mu_к + \Delta\mu_к. \tag{145}$$

С учетом соотношения (145) уравнение (144) получит вид

$$du_к = Tds_к - pdv_к + \mu_к dm_к + \Delta\mu_к dm_к. \tag{146}$$

Дополнительное слагаемое $\Delta\mu_к dm_к$ вызвано неравновесностью процесса перераспределения массы и представляет собой некомпенсированную часть взаимодействия. Оно всегда положительно. Действительно, если $\Delta\mu_к > 0$ ($\mu_к^e > \mu_к$), то имеет место приток массы в подсистему и $dm_к > 0$, если же $\Delta\mu_к < 0$ ($\mu_к^e < \mu_к$), то и $dm_к < 0$.

Суммирование уравнений (146) для всех подсистем системы дает

$$\sum_{k=1}^{n} du_к = T\sum_{k=1}^{n} ds^r - p\sum_{k=1}^{n} dv_к + \sum_{k=1}^{n} \mu_к dm_к + \sum_{k=1}^{n} \Delta\mu_к dm_к. \tag{147}$$

Если $\sum_{k=1}^{n} du_к$ — полное изменение внутренней удельной энергии системы, то в случае равновесного обмена теплотой и работой уравнение (147) принимает вид

$$du = Tds^r - pdv + \sum_{k=1}^{n} \mu_к dm_к + \sum_{k=1}^{n} \Delta\mu_к dm_к. \tag{148}$$

Опыт показывает, что единственная форма энергии, в которую превращается некомпенсированная часть взаимодействия $\sum_{k=1}^{n}\Delta\mu_к dm_к$,— это теплота, т. е. $\sum_{k=1}^{n} \Delta\mu_к dm_к = Tds^{ir}$.

С учетом полученного уравнение (148) может быть записано в виде

$$du = Tds - pdv + \sum_{k=1}^{n} \mu_к dm_к, \tag{149}$$

где

$$Tds = Tds^r + Tds^{ir} = T(ds^r + ds^{ir}).$$

Здесь ds представляет собой полное изменение удельной энтропии с учетом обратимого и необратимого процессов.

Уравнение (149) является сводным уравнением первого и второго законов термодинамики применительно к термодинамическим системам, в которых происходит перераспределение масс вследствие химических реакций или (и) фазовых переходов. Уравнение (149) показывает, что в этом случае имеют место три рода взаимодействий: термическое, механическое и химическое, которые определяют изменение внутренней энергии системы.

В дальнейшем при анализе сложных термодинамических систем удобнее использовать вместо масс компонентов число молекул (частиц) компонента $N_к$. В этом случае уравнение (149) и выражения для остальных дифференциалов характеристических функций примут вид

$$\left.\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_{k=1}^{n} \mu_к dN_к; \\ dI &= TdS + Vdp + \sum_{k=1}^{n} \mu_к dN_к; \\ dF &= -SdT - pdV + \sum_{k=1}^{n} \mu_к dN_к; \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_{k=1}^{n} \mu_к dN_к. \end{aligned}\right\} \quad (150)$$

Уравнения (150) позволяют выяснить физический смысл химического потенциала и указать пути его определения. Так как дифференциалы характеристических функций обладают свойствами полного дифференциала, то из уравнений (150) следует

$$\mu_к = \left(\frac{\partial U}{\partial N_к}\right)_{S,\, V,\, N \neq N_к} = \left(\frac{\partial I}{\partial N_к}\right)_{S,\, p,\, N \neq N_к} =$$

$$= \left(\frac{\partial F}{\partial N_к}\right)_{T,\, V,\, N \neq N_к} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_к}\right)_{T,\, p,\, N \neq N_к}, \quad (151)$$

а это значит, что при определенных условиях сопряжения системы с окружающей средой химический потенциал компонента представляет собой меру изменения соответствующей характеристической функции в зависимости от изменения числа молекул этого компонента.

Аналогичным образом уравнения (150) позволяют выразить термодинамические параметры через частные производные характеристических функций:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\, N_к} = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_{p,\, N_к}; \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\, N_к} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\, N_к};$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\, N_к} = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\, N_к}; \quad V = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_{S,\, N_к} = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\, N_к}. \quad (152)$$

Характеристические функции, являясь производными функциями от внутренней энергии, обладают свойством аддитивности, т. е. их значения зависят от числа частиц, составляющих систему.

В отличие от интенсивных величин (давления, температуры) аналогичными свойствами обладают экстенсивные величины (объем и энтропия). В связи с этим функциональная зависимость характеристических функций от молярных значений термодинамических параметров

простейших однородных систем, состоящих из N частиц, может быть представлена в следующем виде:

$$U = N\varphi_1\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right) = N\varphi_1(s, v); \quad I = N\varphi_2\left(\frac{S}{N}, p\right) = N\varphi_2(s, p);$$

$$F = N\varphi_3\left(T, \frac{V}{N}\right) = N\varphi_3(T, v); \quad G = N\varphi(T, p) = N\varphi(T, p). \qquad (153)$$

Таким образом, все характеристические функции сложным образом зависят от числа частиц, составляющих систему, за исключением свободной энтальпии G, для которой сама функциональная зависимость φ не включает число частиц N и является интенсивной величиной.

С учетом последнего выражения (153) химический потенциал (151) получает вид

$$\mu_k = \varphi(p, T). \qquad (154)$$

Следовательно, химический потенциал компонента при постоянных температуре и давлении численно равен молярному значению свободной энтальпии.

§ 28. Условия термодинамического равновесия сложных систем

Сопоставление уравнений (39) и (148) с одновременной заменой массы компонентов $m_к$ на число частиц $N_к$ показывает, что

$$\sum_{k=1}^{n} \mu_k \, dN_k = -\sum_{k=1}^{n} \Delta\mu_k \, dN_k.$$

Сумма $\sum_{k=1}^{n} \Delta\mu_к dN_к$ в процессе перераспределения массы всегда больше нуля, поэтому

$$\sum_{k=1}^{n} \mu_k \, dN_k < 0. \qquad (155)$$

Следовательно, в процессе перераспределения массы вследствие химических реакций или фазовых переходов всегда выполняется условие (155), а окончание процесса произойдет в момент выравнивания химических потенциалов, когда $\Delta\mu_k = 0$:

$$\sum_{k=1}^{n} \mu_k \, dN_k = 0. \qquad (156)$$

Условия (155) и (156) совместно дают

$$\sum_{k=1}^{n} \mu_k \, dN_k \leqslant 0. \qquad (157)$$

С учетом (157) условия равновесия термодинамических систем (150), в которых имеют место химические превращения и фазовые переходы, могут быть представлены в виде

$$dU = \sum_{k=1}^{n} \mu_k \, dN_k \leqslant 0 \text{ при } S,\ V = \text{const};$$

$$dI = \sum_{k=1}^{n} \mu_k \, dN_k \text{ при } S, p = \text{const};$$

$$dF = \sum_{k=1}^{n} \mu_k \, dN_k \leqslant 0 \text{ при } T, V = \text{const};$$

$$dG = \sum_{k=1}^{n} \mu_k \, dN_k \text{ при } T, p = \text{const}. \qquad (158)$$

Эти выражения показывают, что химические реакции и фазовые переходы возможны только при уменьшении соответствующих характеристических функций. При этом в состоянии равновесия соответствующая характеристическая функция достигает своего минимального значения ($U = U_{\min}$, $I = I_{\min}$, $F = F_{\min}$, $G = G_{\min}$).

Дальнейшая детализация условий равновесия для конкретной сложной термодинамической системы может быть получена на основе анализа условий равновесия (156) совместно с условиями перераспределения вещества при фазовых переходах. Пусть, например, гетерогенная система состоит из ϕ фаз и n компонентов, так что в каждой фазе находятся все n компонентов. В этом случае условие равновесия (156) получит вид

$$\sum_{i=1}^{\phi} \sum_{k=1}^{n} \mu_k^i \, dN_k^i = \mu_1^i \, dN_1^i + \ldots + \mu_1^{\phi} \, dN_1^{\phi} + \ldots + \mu_n^i \, dN_n^i + \ldots + \mu_n^{\phi} \, dN_n^{\phi} = 0. \qquad (159)$$

Это условие дополняется n уравнениями сохранения массы компонентов

$$\begin{aligned} dN_1^i + \ldots + dN_1^{\phi} &= 0; \\ &\vdots \\ dN_k^i + \ldots + dN_k^{\phi} &= 0; \\ &\vdots \\ dN_n^i + \ldots + dN_n^{\phi} &= 0. \end{aligned} \qquad (160)$$

Совместное решение уравнений (159) и (160) даст конкретные условия равновесия гетерогенной системы. Если предположить, что только k-й компонент претерпевает фазовые превращения, а остальные остаются неизменными, то система уравнений (159) и (160) принимает вид

$$\mu_k^i \, dN_k^i + \ldots + \mu_k^{\phi} \, dN_k^{\phi} = 0; \quad dN_k^i + \ldots + dN_k^{\phi} = 0.$$

Совместное решение дает $(\mu_k^i - \mu_k^{\phi}) \, dN_k^i + \ldots + (\mu_k^{\phi-1} - \mu_k^{\phi}) \, dN_k^{\phi-1} = 0$.

В общем скучае $dN_k^i, \ldots, dN_k^{\phi-1}$

не равны нулю, поэтому

$$\mu_k' - \mu_k^{\phi} = 0, \ldots, \mu_k^{\phi-1} - \mu_k^{\phi} = 0,$$

или

$$\mu_k' = \mu_k'' = \ldots = \mu_k^{\phi}.$$

Аналогичные предположения для остальных компонентов дают следующие условия равновесия гетерогенной системы:

$$\mu_1' = \mu_1'' = \ldots = \mu_1^{\phi}; \ldots; \mu_n' = \mu_n'' = \ldots = \mu_n^{\phi}. \qquad (161)$$

Таким образом, в равновесной гетерогенной системе переход компонента из одной фазы в другую должен происходить при равенстве химических потенциалов этого компонента во всех фазах.

§ 29. Правило фаз Гиббса

Условия равновесия гетерогенной системы (161) позволяют установить число ее независимых параметров (число степеней свободы) в состоянии равновесия. Это определяется правилом фаз, установленным Гиббсом.

В общем случае, для того чтобы определить число степеней свободы системы C, необходимо из общего числа переменных N, характеризующих систему, вычесть число связывающих их уравнений Z так, что $C = N - Z$.

По сравнению с гомогенной системой общее число переменных в гетерогенной системе возрастает, так как в такой системе возможно перераспределение между массами компонентов, находящихся в различных фазах. Согласно уравнениям сохранения массы (160), число дополнительных переменных определяется числом масс n компонентов, находящихся в различных фазах (N_1', N_1''...), т. е. $n\phi$. Следовательно, общее число N переменных с учетом k внешних независимых параметров $N = 2k + n\phi$. Для определения числа уравнений, связывающих эти переменные, следует учесть число внешних параметров. Так, например, если для термодеформационной системы общее число термодинамических параметров равно четырем (S, V, T, p), то число их связывающих уравнений равно двум: $p = p(S, V)$, $T = T(S, V)$. Дополнительными уравнениями, связывающими новые переменные, являются уравнения сохранения масс фаз, находящихся в равновесии,

$$\begin{aligned} &dN_1' + \ldots + dN_n' = 0; \\ &dN_1'' + \ldots + dN_n'' = 0; \\ &\vdots \\ &dN_1^{\phi} + \ldots + dN_n^{\phi} = 0, \end{aligned}$$

число которых равно числу фаз ϕ, и уравнения сохранения масс, вытекающие из условий равновесия гетерогенной системы (161), т. е.

$$dN_1' + dN_1'' = 0, \ldots, dN_n' + dN_n'' = 0;$$
$$dN_1'' + dN_1''' = 0, \ldots, dN_n'' + dN_n''' = 0;$$
$$dN_1^{\phi-1} + dN_1^{\phi} = 0, \ldots, dN_n^{\phi-1} + dN_1^{\phi} = 0;$$

число этих уравнений равно $n(\phi - 1)$.

Таким образом, общее число степеней свободы гетерогенной системы равно

$$C = N - Z = 2k + n\phi - \{k + \phi + n(\phi - 1)\},$$

откуда правило фаз Гиббса

$$C = k - \phi + n. \tag{162}$$

Таким образом, число степеней свободы гетерогенной системы, находящейся в состоянии равновесия, равно числу k независимых внешних параметров (внешних степеней свободы) плюс число компонентов n минус число ϕ фаз.

В случае термодеформационной системы правило фаз Гиббса принимает вид

$$C = 2 - \phi + n. \tag{163}$$

В отличие от неравновесной системы, состоящей из n компонентов, где число фаз может быть произвольным, в равновесной системе, согласно правилу фаз Гиббса, число фаз связано вполне определенным соотношением с числом компонентов. Действительно, так как число степеней свободы термодинамической системы не может быть отрицательным, то в условиях равновесия, согласно (162), должно соблюдаться условие

$$\phi \leqslant k + n, \tag{164}$$

т. е. *число фаз, находящихся в равновесии, должно быть меньше или равно числу компонентов n плюс число внешних независимых параметров k.*

Правило фаз Гиббса универсально, оно выполняется для любых сложных термодинамических систем, в которых происходят химические реакции и фазовые переходы. Это правило сохраняется и в том случае, когда часть компонентов отсутствует в некоторых фазах (число уравнений при этом сохранении массы сократится как раз на число отсутствующих компонентов).

§ 30. Фазовые переходы 1-го рода

Переход вещества из одного фазового состояния в другое носит название фазового перехода. Отличительной особенностью фазовых переходов 1-го рода является скачкообразное изменение удельного объема и удельной энтропии:

$$\Delta v = v'' - v', \quad \Delta s = s'' - s'. \tag{165}$$

Вследствие скачкообразного изменения энтропии фазовые переходы 1-го рода протекают с поглощением или выделением теплоты, называемой теплотой фазового перехода. К таким переходам относятся процессы изменения агрегатного состояния вещества (испарение, конденсация, плавление, сублимация, затвердевание, возгонка) или переход вещества в различные кристаллические модификации. Так, например, пусть гетерогенная система, состоящая из одного компонента ($n = 1$), находится в изобарно-изотермных условиях сопряжения с окружающей средой. В этом случае условие (161) получит вид

$$\mu' - \mu'' = 0. \tag{166}$$

При дальнейшем анализе этого условия удобнее использовать молярные значения свободной энтальпии

$$\varphi_k = G_k/N_k = \varphi_k(p, T).$$

Согласно (154), φ_k представляют собой химические потенциалы, поэтому условие фазового равновесия (166) может быть представлено в виде

$$\varphi'(p, T) - \varphi''(p, T) = 0. \tag{167}$$

Соотношения (152) показывают, что

$$(d\varphi/dp)_T = v, \quad (d\varphi/dT)_p = -s, \tag{168}$$

поэтому соотношения (165) могут быть записаны в виде

$$v'' - v' = \Delta v = (d\varphi''/dp)_T - (d\varphi'/dp)_T$$

$$\text{и} \quad s'' - s' = \Delta s = -\{(d\varphi''/dT)_p - (d\varphi'/dT)_p\}. \tag{169}$$

Так как Δv и Δs конечны, то первые производные свободной энтальпии также меняются скачкообразно при фазовых превращениях, поэтому и принято называть такие превращения фазовыми переходами 1-го рода.

Вторые производные от свободной энтальпии по температуре и давлению, согласно соотношениям (168), имеют вид

$$\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p; \quad \left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T; \quad \left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial T\partial p}\right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{170}$$

Следовательно, в условиях фазового перехода, когда давление и температура остаются постоянными, эти производные обращаются в бесконечность, а соотношения (170) получают определенный физический смысл, так как в соответствии с соотношениями (129) (при $p = \text{const}$), (4) и (6)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \alpha v_0; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\beta_T v_0.$$

Таким образом, фазовые превращения 1-го рода обладают следующими особенностями, вытекающими из вышеприведенного анализа: при переходе затрачивается или выделяется теплота фазового перехода; при переходе в новую фазу имеет место скачок удельного объема и энтропии веществ; теплоемкость и коэффициенты термической рас-

ширяемости и изотермной упругости в точке перехода обращаются в бесконечность.

Правило фаз Гиббса (163) свидетельствует о том, что равновесная гетерогенная система, образованная из двух фаз чистого вещества, обладает всего одной степенью свободы. В этом случае давление должно быть однозначной функцией температуры, которую в дифференциальном виде можно получить из условия фазового равновесия (167).

Дифференцирование последнего по p и T дает

$$\frac{\partial\varphi'}{\partial T}+\frac{\partial\varphi'}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial T}=\frac{\partial\varphi''}{\partial T}+\frac{\partial\varphi''}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial T},$$

откуда

$$\frac{\partial p}{\partial T}\left(\frac{\partial\varphi'}{\partial p}-\frac{\partial\varphi''}{\partial p}\right)=\frac{\partial\varphi''}{\partial T}-\frac{\partial\varphi'}{\partial T},$$

или после подстановки производных (169)

$$\frac{dp}{dT}=\frac{s''-s'}{v''-v'}=\frac{q_п}{T(v''-v')}, \qquad (171)$$

где $q_п$ — удельная теплота фазового перехода; $q_п = T\Delta s = T(s''-s')$.

Уравнение (171), определяющее зависимость давления от температуры при равновесном существовании двух фаз, называется уравнением Клапейрона — Клаузиуса.

§ 31. Фазовая Tp-диаграмма

Число фаз, возможных в состоянии равновесия однокомпонентной термодинамической системы, согласно правилу фаз, должно удовлетворять неравенству $\phi \leqslant 3$. Это значит, что однокомпонентная равновесная термодинамическая система в зависимости от физических условий может существовать как одно-, двух- или трехфазная.

Пусть, например, однокомпонентная система ($n = 1$) является одновременно и однофазной ($\phi = 1$). Уравнение (163) показывает, что такая система обладает двумя степенями свободы, т. е. в пределах этой системы могут независимо изменяться два термодинамических параметра: давление p и температура T. Если же в такой системе (при $n = 1$) фаз две ($\phi = 2$), то согласно правилу фаз (163) система обладает только одной степенью свободы и произвольно может меняться только один термодинамический параметр, т. е. должна существовать однозначная зависимость между давлением и температурой $p = p(T)$ (уравнение Клапейрона — Клаузиуса). При наличии трех фаз ($\phi = 3$), согласно (163), число степеней свободы однокомпонентной системы ($n = 1$) равно нулю, т. е. равновесное существование трех фаз данного вещества возможно лишь при определенных давлении и температуре. Это состояние вещества принято называть тройной точкой.

Рассмотренные выше состояния равновесия однокомпонентных термодинамических систем могут быть представлены в виде Tp-диаграм-

мы (рис. 20, *а*). На этой диаграмме в тройной точке *O* (равновесное существование трех фаз) пересекаются три линии, соответствующие изменению состояния равновесных двухфазных систем. На линии $p = p_1(T)$ (кривой испарения) находятся в равновесии жидкая и паровая фазы. Линия $p = p_2(T)$ соответствует равновесному существованию твердой и паровой фаз, и ее называют кривой сублимации. И наконец, на линии, $p = p_3(T)$ равновесно существуют твердая и жидкая фазы, и она называется кривой плавления. Эти кривые разграничивают плоскости диаграммы на области, соответствующие паровой, жидкой и твердой фазам.

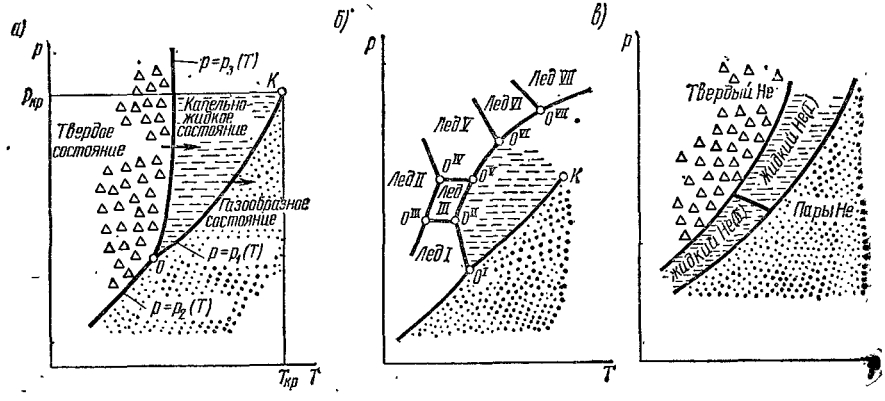

Рис. 20. *Тр*-диаграмма:
а — вещество с одной тройной точкой; *б* — вода; *в* — гелий

Внешние крайние точки кривых сублимации и плавления для некоторых веществ, способных образовывать несколько твердых или жидких фаз, могут представлять собой новые тройные точки. Так, например, на рис. 20, *б* представлена *Тр*-диаграмма воды, имеющая несколько твердых модификаций, а следовательно, и несколько тройных точек. Кривые испарения для всех веществ оканчиваются при определенных значениях давления и температуры. Это состояние, называемое критическим, обозначено на *Тр*-диаграмме точкой *k*. В состоянии, соответствующем критической точке, пропадает различие между физическими свойствами паровой и жидкой фаз.

Конкретный вид кривых равновесия не может быть найден с помощью термодинамического метода исследования, так как зависит от особенностей молекулярной структуры индивидуальных веществ. Однако форма кривых, а также их взаимное расположение на *Тр*-диаграмме могут быть установлены на основании анализа уравнения Клапейрона — Клаузиуса (171). Запись этого уравнения можно конкретизировать для рассмотренных случаев равновесного существования двухфазной однокомпонентной системы:

для кривой испарения

$$dp/dT = r/[T_s(v'' - v')]; \qquad (172)$$

для кривой плавления

$$dp/dT = \lambda_{пл}/[T_{пл}(v' - v_{тв})] \quad (173)$$

и для кривой сублимации

$$dp/dT = \lambda_c/[T_c(v_{тв} - v'')]. \quad (174)$$

Здесь r, $\lambda_{пл}$, λ_c — соответственно скрытые удельные теплоты испарения, плавления и сублимации; v'', v', $v_{тв}$ — удельные объемы паровой, жидкой и твердой фаз; T_s, $T_{пл}$, T_c — температуры испарения, плавления и сублимации.

В соответствии с уравнением (171) производная dp/dT на кривой испарения (172) положительна, так как для всех веществ $r > 0$, $T_s > 0$ и $v'' - v' > 0$.

Следовательно, кривая испарения от тройной точки O направлена вверх и вправо. Так как различие между удельными объемами паровой и жидкой фаз уменьшается быстрее, чем растут T и r при приближении к критической точке, то кривая испарения обращена выпуклостью книзу. Кривая плавления (173) (рис. 20) круче кривой испарения, так как изменение удельных объемов фаз при плавлении на несколько порядков меньше, чем при испарении, при незначительном различии значений скрытых теплот и температур.

Знак производной dp/dT зависит от свойств самого вещества. Если вещество оказывается нормальным, то $dp/dT > 0$, если аномальным, то $dp/dT < 0$.

Кривая сублимации (174) при $dp/dT > 0$ ($\lambda_c > 0$, $T_c > 0$, $v'' - v_{тв} > 0$) круче кривой испарения, так как $\lambda_c = \lambda_{пл} + r$ и $v'' - v_{тв} \approx v'' - v'$.

§ 32. Фазовые переходы 2-го рода

Фазовые переходы 2-го рода имеют некоторые металлы в процессе перехода в сверхпроводящее состояние (при очень низких температурах превращения гелия He (I) в He (II)), перехода металлов из ферромагнитного в парамагнитное состояние, некоторых превращений в кристаллических телах и, наконец, фазовых переходов веществ в критических точках. В отличие от фазовых переходов 1-го рода при фазовых переходах 2-го рода не наблюдается скачкообразного изменения удельного объема и удельной энтропии, а следовательно, и теплоты фазового перехода. Характерным признаком фазовых переходов 2-го рода (название введено П. С. Эренфестом) является скачок в значениях удельной теплоемкости, а также коэффициентов термической расширяемости и сжимаемости. Отмеченные особенности фазовых переходов 2-го рода приводят к тому, что в точке перехода не только удельное значение свободной энтальпии φ, но и ее первые производные согласно (169) меняются плавно. Поэтому

$$(d\varphi''/dp)_T - (d\varphi'/dp)_T = \Delta(d\varphi/dp)_T = 0;$$
$$(d\varphi''/dT)_p - (d\varphi'/dT)_p = \Delta(d\varphi/dT)_p = 0. \quad (175)$$

Вместе с тем вследствие скачкообразного изменения c_p, α, β_T в точке перехода имеет место скачок вторых частных производных свободной энтальпии. Действительно, согласно (170), (129), (4) и (6),

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{c_p}{T}; \quad \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p^2}\right)_T = -\beta_T v_0; \quad \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p \partial T}\right)_p = \alpha v_0, \tag{176}$$

откуда следует

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial^2 \varphi''}{\partial T^2}\right)_p - \left(\frac{\partial^2 \varphi'}{\partial T^2}\right) = \Delta\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{1}{T}(c_p'' - c_p') = -\frac{\Delta c_p}{T};\\
&\left(\frac{\partial^2 \varphi''}{\partial p^2}\right)_T - \left(\frac{\partial^2 \varphi'}{\partial p^2}\right) = \Delta\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p^2}\right)_T = -v_0(\beta_T'' - \beta_T') = -v_0 \Delta\beta_T';\\
&\left(\frac{\partial' \varphi''}{\partial p \partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial^2 \varphi'}{\partial p \partial T}\right)_p = \Delta\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p \partial T}\right)_p = v_0(\alpha'' - \alpha') = v_0 \Delta\alpha.
\end{aligned}\right\} \tag{177}$$

Полученные соотношения подтверждают, что вторые частные производные от свободной энтальпии при фазовых переходах 2-го рода меняются скачкообразно. Эренфест получил связь между величинами Δc_p, $\Delta\alpha$, $\Delta\beta_T$ в точке, где имеют место эти фазовые переходы 2-го рода. Чтобы получить эти связи, необходимо продифференцировать выражение (175) по p и T, в результате имеем

$$\Delta\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p \partial T}\,\mathrm{d}T + \Delta\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p^2}\,\mathrm{d}p = 0 \quad \text{и} \quad \Delta\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}\,\mathrm{d}T + \Delta\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial p}\,\mathrm{d}p = 0,$$

или с учетом соотношений (171)

$$-\frac{\Delta c_p}{T}\,\mathrm{d}T + v_0 \Delta\alpha \mathrm{d}p = 0$$

$$\text{и} \quad v_0 \Delta\alpha \mathrm{d}T - v_0 \Delta\beta_T\,\mathrm{d}p = 0. \tag{178}$$

После совместного решения получаем

$$-\Delta c_p \Delta\beta_T + T v_0 (\Delta\alpha)^2 = 0. \tag{179}$$

Уравнения (178) являются аналогами уравнения Клапейрона — Клаузиуса (171) для фазовых переходов 2-го рода. Они позволяют найти производную $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ в каждой точке фазового перехода и построить граничную кривую на фазовой диаграмме так, что

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = -\frac{\Delta c_p}{T v_0 \Delta\alpha} \quad \text{и} \quad \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\beta_T}.$$

Фазовые переходы 2-го рода не сопровождаются изменениями агрегатного состояния вещества и происходят в пределах определенной фазы. Их механизм состоит в перегруппировке атомов и молекул.

В качестве примера на рис. 20, *в* приведена фазовая диаграмма перехода жидкого гелия при 29 К и атмосферном давлении из одной жидкой фазы He (I) в другую He (II), в которой исчезает вязкость и гелий He (II) становится сверхтекучим.

Раздел второй

ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ К ИДЕАЛЬНЫМ ГАЗАМ

Глава VI
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

§ 33. Термодинамические характеристики идеального газа

Идеальным газом называется такой, между молекулами которого не существует силового взаимодействия, а сами молекулы не обладают ни объемом, ни массой.

Анализ дифференциальных уравнений термодинамики совместно с уравнением (64) состояния идеального газа позволяет выявить специфические термодинамические свойства идеального газа и получить необходимые расчетные соотношения. Так, например, производные, входящие в выражения (4), (5) и (6), с учетом уравнения (64) получают вид

$$(dv/dT)_p = R/p; \quad (dp/dT)_v = R/v; \quad (dv/dp)_T = -RT/p^2. \qquad (180)$$

В связи с этим коэффициент термического расширения идеального газа

$$\alpha = R/(v_0 p), \qquad (181)$$

коэффициент термической упругости

$$\gamma = R/(p_0 v) \qquad (182)$$

и коэффициент изотермной сжимаемости

$$\beta_T = RT/(v_0 p^2). \qquad (183)$$

Соотношения (180) удовлетворяют условиям (3) и (8). Действительно, с учетом выражений (180) соотношение (3) получит вид

$$(dv/dT)_p\,(dT/dp)_v\,(dp/dv)_T = -PT/(pv) = -1.$$

При этом согласно третьему равенству (180) удовлетворяется условие стабильности (8), так как RT/p^2 всегда больше нуля.

§ 34. Внутренняя энергия, энтальпия и энтропия идеального газа

Основным термодинамическим свойством идеального газа является независимость его внутренней энергии от объема. Это свойство может быть выявлено опытным путем при расширении газа в пустоте. Такой

опыт впервые был проведен Гей-Люссаком, а затем Джоулем. Два сосуда, соединенных трубкой с краном, помещались в ящик с хорошей термоизоляцией. В одном из сосудов был исследуемый газ, а в другом создавался вакуум. При открытии крана газ из первого сосуда перетекал во второй до тех пор, пока не устанавливалось состояние равновесия. Стенки сосудов выбирались достаточно жесткими, поэтому суммарный объем системы в процессе опыта не изменялся, следовательно, работы расширения не производилось. Вследствие адиабатной изоляции газ в процессе расширения не мог обмениваться теплотой с окружающей средой. В этих условиях в соответствии с первым законом термодинамики (39) внутренняя энергия газа в процессе опыта не должна изменяться. И действительно, опыты Джоуля показали, что температура газа при его перетекании из одного сосуда в другой и расширении в пределах выбранной системы остается неизменной. Соотношение (117) в этом случае показывает, что при $dt = 0$ $du = (du/dv)_T\, dv$. Так как удельный объем газа в рассматриваемом процессе менялся ($dv \neq 0$), то $(du/dv)_T = 0$ и, следовательно, внутренняя энергия от объема при постоянной температуре не зависит.

Независимость внутренней энергии идеального газа от объема может быть строго установлена с помощью дифференциального уравнения (119), если учесть в нем второе соотношение (180). Можно также показать, что внутренняя удельная энергия идеального газа не зависит и от давления: $(du/dp)_T = 0$. С этой целью производную $(du/dp)_T$ следует представить в виде произведения: $(du/dp)_T = (du/dv)_T\, (dv/dp)_T$.

Третье соотношение (180) показывает, что $(dv/dp)_T \neq 0$. Так как $(du/dv)_T = 0$, то $(du/dp)_T = 0$.

Таким образом, *удельная внутренняя энергия идеального газа не зависит ни от объема, ни от давления и является однозначной функцией температуры* $u = u\,(T)$.

Учет этого свойства идеального газа в выражении (44) показывает, что энтальпия также является однозначной функцией температуры. Действительно, с учетом уравнения (64)

$$i = u + RT,$$

поэтому для идеального газа

$$i = i\,(T).$$

Учет второго соотношения (180) в уравнениях (122), (123) позволяет определить при независимых переменных v и T изменение удельной внутренней энергии идеального газа

$$du = c_v\, dT + [RT/v - p]\, dv = c_v dT \qquad (184)$$

и изменение удельной энтропии

$$ds = c_v\, (dT/T) + R\, (dv/v). \qquad (185)$$

Если в качестве независимых переменных выбрать p и T, то в соответствии с первым соотношением (180) уравнения (128) и (129) позволяют определить изменение энтальпии идеального газа

$$di = c_p\,dT - [(RT/p) - v]\,dp = c_p dT \qquad (186)$$

и изменение энтропии

$$ds = c_p\,(dT/T) - R\,(dp/p). \qquad (187)$$

Таким образом, изменения внутренней энергии и энтальпии идеального газа при выбранных выше независимых переменных определяются удельными теплоемкостями систем соответственно при $v = \text{const}$ и $p = \text{const}$.

При независимых переменных v и p уравнения (133), (134) и (135) с учетом первого и второго соотношений (180) и уравнения Майера (136) могут быть представлены в виде

$$du = c_v \frac{v}{R}\,dp + c_v \frac{p}{R}\,dv; \qquad (188)$$

$$ds = c_v dp/p + c_p dv/v; \qquad (189)$$

$$di = c_p \frac{p}{R}\,dv + c_p \frac{v}{R}\,dp. \qquad (190)$$

§ 35. Истинная и средняя теплоемкости газов

В общем случае изменение состояния рабочего тела сопровождается теплообменом с внешней средой, приводящим к изменению его температуры.

Отношение количества теплоты, подведенной к рабочему телу в определенном термодинамическом процессе, к изменению температуры этого тела в результате этого теплообмена называется теплоемкостью C.

Один и тот же газ может иметь бесчисленное множество теплоемкостей в зависимости от термодинамического процесса, при котором осуществляется теплообмен.

При расчетах используют удельную теплоемкость c, молярную теплоемкость c_m и объемную теплоемкость c'.

Отношение теплоемкости C однородного тела к его массе m называют удельной теплоемкостью:

$$c = C/m;$$

к количеству вещества n (моль) — молярной теплоемкостью:

$$c_m = C/n;$$

к объему вещества V — объемной теплоемкостью:

$$c' = C/V_н,$$

где $V_н$ — объем вещества при нормальных условиях ($p_н = 101{,}325$ кПа, $T_н = 273$ К).

Единицами теплоемкостей являются: удельной — Дж/(кг·К); молярной — Дж/(моль·К); объемной — Дж/(м³·К).

Молярная и удельная теплоемкости связаны соотношением

$$c = c_m/M. \tag{191}$$

Объемная теплоемкость

$$c' = c_m/22{,}4, \tag{192}$$

где молярный объем газа при нормальных условиях 22,4 м³/кмоль.

Плотность газа при нормальных условиях равна

$$\rho_н = M/22{,}4,$$

откуда

$$M = 22{,}4\ \rho_н.$$

В результате преобразований имеем соотношение

$$c' = c\rho_н. \tag{193}$$

Различают истинную и среднюю теплоемкости.

Значение теплоемкости, соответствующее определенной температуре рабочего тела (газа), называется **истинной теплоемкостью**. Так, истинная удельная теплоемкость определяется выражением

$$c_{ист} = c = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta q}{\Delta T} = \frac{dq}{dT}. \tag{194}$$

По аналогии с истинной удельной теплоемкостью различают истинную молярную теплоемкость и истинную объемную теплоемкость.

В расчетах иногда удобно пользоваться средней теплоемкостью. Средней теплоемкостью называется отношение количества теплоты, подведенного к рабочему телу, к изменению его температуры в интервале от T_1 до T_2 при определенном термодинамическом процессе:

$$\bar{C}\Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{Q}{T_2 - T_1}. \tag{195}$$

Средняя удельная теплоемкость

$$\bar{c}\Big|_{T_1}^{T_2} \frac{Q}{m(T_2 - T_1)} = \frac{q}{T_2 - T_1}; \tag{196}$$

средняя молярная теплоемкость

$$\bar{C}_m\Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{Q}{n(T_2 - T_1)};$$

средняя объемная теплоемкость газа при нормальных условиях

$$\bar{c}'\Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{Q}{V_н(T_2 - T_1)}.$$

В соответствии с выражением (194) $dq = c dT$, откуда

$$q = \int_{T_1}^{T_2} c dT. \tag{197}$$

Полученное выражение определяет удельную теплоту, сообщенную газу или отведенную от него.

Для определения q по выражению (197) необходимо иметь функциональную зависимость $c = f(T)$. Если принять $c = \text{const}$, то $q = c(T_2 - T_1)$.

Удельную теплоту q можно определить также из формулы (196):

$$q = \bar{c}\Big|_{T_1}^{T_2}(T_2 - T_1). \tag{198}$$

При равенстве левых частей выражений (197) и (198) получим

$$c\Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{1}{T_2 - T_1}\int_{T_1}^{T_2} c\,\mathrm{d}T. \tag{199}$$

Таким образом, среднюю удельную теплоемкость $\bar{c}\Big|_{T_1}^{T_2}$ газа определяют, зная истинную удельную теплоемкость c. Однако теплоемкость газа изменяется в зависимости от температуры, поэтому решить интеграл в правой части уравнения (199) можно при условии, если известна функциональная зависимость $c = f(T)$.

Пусть в данных пределах температур истинная удельная теплоемкость изменяется по линейному закону

$$c = a + bT. \tag{200}$$

Подстановка выражения (200) в (197) дает

$$q = \int_{T_1}^{T_2} c\,\mathrm{d}T = \int_{T_1}^{T_2}(a + bT)\,\mathrm{d}T = \Big[(a + b(T_1 + T_2)/2)\Big](T_2 - T_1) =$$

$$= (a + bT_{\text{ср}})(T_2 - T_1).$$

Следовательно,

$$q = \bar{c}\Big|_{T_1}^{T_2}(T_2 - T_1), \tag{201}$$

где $\bar{c}\Big|_{T_1}^{T_2} = a + bT_{\text{ср}}$ — средняя удельная теплоемкость процесса; $T_{\text{ср}} = (T_1 + T_2)/2$ — средняя температура процесса.

При известном значении $T_{\text{ср}}$ определяются средняя удельная теплоемкость $\bar{c}\Big|_{T_1}^{T_2}$ и удельная теплота q по формуле (198).

Если зависимость $c = f(T)$ нелинейна, то q определяется также по $\bar{c}\Big|_{T_1}^{T_2}$, однако для определения последней необходимо использовать таблицы средней удельной теплоемкости в пределах температур от 273 К до T.

Для уяснения методики определения средней удельной теплоемкости по указанным таблицам следует рассмотреть рис. 21, *а*, на котором представлена кривая *1-2* функциональной зависимости истинной удельной теплоемкости $c = f(t)$. Площадь *0122'* под этой кривой в соответствии с выражением (197) численно равна удельной теплоте q, необходимой для повышения температуры от 0°С до t, причем

$$q = \int_0^t c\,\mathrm{d}T.$$

Если при $t = 0°$ С истинная удельная теплоемкость c_1, а при t°С c_2, то средняя удельная теплоемкость $\bar{c}/_0^t$, взятая в этом интервале температур в процессе *1-2*, определится отношением

$$\bar{c} = \Big|_0^t = \frac{q}{t} = \frac{\text{пл. } 0122'}{02'} = 03.$$

Отрезок *03* можно рассматривать как высоту некоторого прямоугольника с основанием *02'*, пл. *0342'* которого равновелика пл. *0122'*. Следовательно, высота *03* прямоугольника представляет собой в масштабе среднюю удельную теплоемкость процесса *1-2* и тогда $q = \bar{c}/_0^t t$.

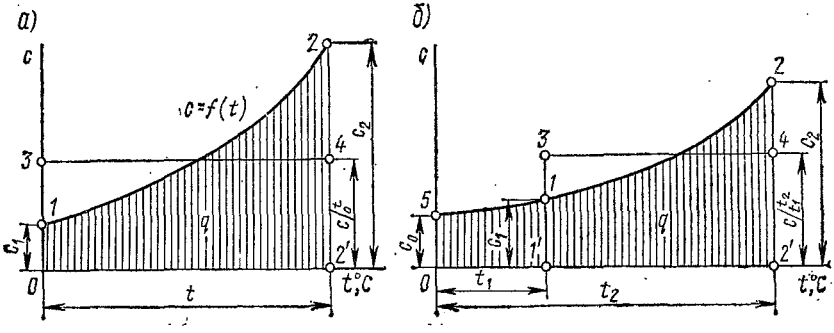

Рис. 21. Определение средней удельной теплоемкости газа и количества теплоты в координатах *t-c*:

а — в интервале температур от 0° С до t; *б* — в интервале температур от t_1 до t_2

Если температура рабочего тела изменяется в пределах от t_1 до t_2 (рис. 21, *б*), то удельная теплота q, подведенная к газу в этом процессе, определяется по формуле (197) и выражается пл. *122'1'* под кривой *1-2*. Эта же площадь может быть подсчитана в виде разности:

$$\text{пл. } 122'1' = \text{пл. } 522'0 - \text{пл. } 511'0.$$

В этой разности

$$\text{пл. } 511'0 = q_1 = \bar{c}\Big|_0^{t_1} t_1$$

представляет собой удельную теплоту, необходимую для повышения температуры газа от 0°С до t_1, а $\bar{c}/_0^{t_1}$ — среднюю удельную теплоемкость газа в этом интервале температур.

По аналогии с предыдущим, пл. *522'0* представляет собой удельную теплоту q_2, необходимую для повышения температуры газа в интервале температур от 0°С до t_2, т. е.

$$q_2 = \bar{c}\Big|_0^{t_2} t_2,$$

где $\bar{c}\Big|_0^{t_2}$ — средняя удельная теплоемкость газа.

Следовательно,

$$q = q_2 - q_1 = \bar{c}\Big|_0^{t_2} t_2 - \bar{c}\Big|_0^{t_1} t_1. \qquad (202)$$

Значения теплоемкостей находятся по таблицам.

Средняя удельная теплоемкость процесса *1-2* (рис. 21,*б*) определяется отношением (195), поэтому

$$\bar{c}\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{\bar{c}\Big|_0^{t_2} t_2 - c\Big|_0^{t_1} t_1}{t_2 - t_1}. \qquad (203)$$

Из рис. 21, *б* видно, что $\bar{c}/_{t_1}^{t_2}$ есть высота прямоугольника *342'1'*, площадь которого равновелика пл. *122'1'*.

По аналогии с формулой (203) можно написать формулы для средних молярной и объемной теплоемкостей.

Так, средняя молярная теплоемкость газа

$$\bar{C}_m\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{\bar{C}_m\Big|_0^{t_2} t_2 - \bar{C}_m\Big|_0^{t_1} t_1}{t_2 - t_1}, \qquad (204)$$

а средняя объемная теплоемкость газа

$$\bar{c}'\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{\bar{c}'\Big|_0^{t_2} t_2 - \bar{c}'\Big|_0^{t_1} t_1}{t_2 - t_1}. \qquad (205)$$

Таблицы средних теплоемкостей составлены для условий $p = \text{const}$ или $v = \text{const}$, поэтому

$$\bar{c}_p\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{q_p}{t_2 - t_1} = \frac{\bar{c}_p\Big|_0^{t_2} t_2 - \bar{c}_p\Big|_0^{t_1} t_1}{t_2 - t_1} \qquad (206)$$

или

$$\bar{c}_v\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{q_v}{t_2 - t_1} = \frac{\bar{c}_v\Big|_0^{t_2} t_2 - \bar{c}_v\Big|_0^{t_1} t_1}{t_2 - t_1}. \qquad (207)$$

§ 36. Теплоемкость идеального газа при $v = \text{const}$ и $p = \text{const}$

Как уже отмечалось, удельная теплота q, сообщаемая телу (газу), зависит от характера термодинамического процесса.

В термодинамических расчетах большое значение имеют теплоемкости при нагревании газа в условиях постоянных объема и давления.

Представим себе сосуд с жесткими стенками, в котором находится газ. Если в этих условиях к газу подвести некоторое количество теплоты dq_v, то температура и одновременно давление газа повысятся. В этом случае

$$c_v = dq_v/dT. \qquad (208)$$

Если тот же газ в том же количестве поместить в цилиндр с подвижным поршнем и нагревать его при постоянном давлении в том же температурном интервале, что и при $v = \text{const}$, то кроме указанного ранее увеличения температуры будет увеличиваться объем газа, поршень в цилиндре будет перемещаться, совершая при этом вполне определенную работу.

Удельная теплоемкость газа, соответствующая нагреванию газа, при p = const составит

$$c_p = dq_p/dT. \tag{209}$$

Так как во втором случае кроме увеличения внутренней энергии газа совершается еще и работа, для чего требуется дополнительное количество теплоты, то значение c_p должно быть больше c_V (т. е. $c_p > c_V$), как это и следует из выражения (136).

С учетом второго и третьего соотношений (180) уравнение Майера (186) принимает вид

$$c_p - c_v = R. \tag{210}$$

Таким образом, разность теплоемкостей c_p и c_V идеального газа является величиной постоянной и положительной.

Для идеального газа справедливы соотношения (180), поэтому

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)\right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial T}\frac{R}{p}\right]_p = 0$$

и

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)\right]_v = \left[\frac{\partial}{\partial T}\frac{R}{v}\right]_v = 0,$$

так как R/p = const в процессе p = const и R/v = const в процессе v = const.

Соотношения (137) и (138) с учетом полученных результатов показывают, что в рассматриваемом случае $(dc_p/dp)_T = 0$ и $(dc_v/dv)_T = 0$. Это означает, что c_p идеального газа не зависит от давления, а c_v не зависит от объема.

Анализ соотношений

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial c_p}{\partial v}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

совместно с выражениями (180) свидетельствует о том, что $(dc_p/dv)_T = 0$, $(dc_v/dp)_T = 0$. Следовательно, c_p и c_v *идеального газа не зависят ни, от объема, ни от давления, а являются однозначными функциями температуры*

$$c_v = c_v(T) \text{ и } c_p = c_p(T).$$

Если обе части уравнения Майера умножить на M (где M — молярная масса газа), то

$$Mc_p - Mc_v = MR. \tag{211}$$

Величина MR называется **универсальной газовой постоянной**. Ее значение можно определить из выражения (64), если обе его части умножить на молярную массу M и знать параметры состояния газа. При нормальных физических условиях MV = = 22,4 м³/кмоль,
поэтому

$$MR = 101325 \cdot 22{,}4 \cdot 10/273{,}16 = 8314 \text{ Дж/(кмоль·К)}. \tag{212}$$

Следовательно,

$$Mc_p - Mc_v = 8314 \text{ Дж/(кмоль·К)}, \tag{213}$$

или

$$c_p - c_v = 8314/M. \tag{214}$$

Формула (213) показывает, что разность молярных теплоемкостей Mc_p и Mc_v постоянна и численно равна 8314 Дж/(кмоль·К) для всех идеальных газов.

Для объемных теплоемкостей C'_p и C'_v можно также получить зависимости, аналогичные молярным теплоемкостям. Разность $c'_p - c'_v$ в соответствии с уравнением Майера (210) можно записать в виде

$$c'_p - c'_v = \rho c_p - \rho c_v = \rho (c_p - c_v) = \rho R, \tag{215}$$

показывающем, что разность $c'_p - c'_v$ зависит от плотности газа ρ. Так как плотность газа зависит от давления и температуры, то при определении разности (215) надо указывать условия, при которых берется газ. Если это нормальные условия, то

$$c'_p - c'_v = (Mc_p - Mc_V)/22{,}4 = 8{,}314/22{,}4 \approx 0{,}371 \text{ кДж/(м}^3\text{·К)}. \tag{216}$$

Таким образом, у газов с одинаковыми молярными теплоемкостями объемные теплоемкости также равны.

В термодинамике и ее приложениях большое значение имеют не только разности (210), (213), (214) или (215), но и отношение теплоемкостей c_p и c_V, а именно

$$k = c_p/c_v = Mc_p/(Mc_v) = c'_p/c'_v. \tag{217}$$

Значения k могут быть определены по формуле (213), если воспользоваться данными табл. 1.

Таблица 1

Наименование газа	Число степеней свободы	Молярная теплоемкость Mc_p, кДж/(кмоль×К)	Наименование газа	Число степеней свободы	Молярная теплоемкость Mc_p, кДж/(кмоль×К)
Аргон Ar	3	12,48	Водород H_2	5	20,26
Гелий He	3	12,60	Оксид углерода (IV) CO_2	6	28,13
Пары ртути Hg	3	12,52	Водяной пар H_2O	6	28,47
Кислород O_2	5	20,85	Оксид серы (IV) SO_2	6	32,24
Азот N_2	5	20,72			

Расчеты показывают, что приближенно можно принять для одноатомных газов $k \approx 1{,}67$; двухатомных газов $k \approx 1{,}4$; трехатомных газов $k \approx 1{,}29$.

Значения k, Mc_p и Mc_v можно найти также опытным путем, измеряя скорость распространения звука в среде данного газа.

Нетрудно видеть, что значение k зависит от температуры. В самом деле, из уравнений (210) и (217) следует, что

$$k = 1 + R/c_v \tag{218}$$

или

$$k = 1 + 8314/(Mc_v). \tag{219}$$

Так как с увеличением температуры газа c_V увеличивается, то значение k уменьшается, приближаясь к единице, но всегда остается больше нее.

Если зависимость $k = f(t)$ принять линейной, то

$$k = k_0 - \alpha t,$$

где k_0 — значение k, взятое при 0°С; α — коэффициент, постоянный для данного газа.

Так, например, для двухатомных газов в диапазоне температур от 0° до 2000° С приближенно

$$k \approx 1{,}4 \div (5 \cdot 10^{-5})t.$$

Зная k, можно определить значение соответствующей теплоемкости. Так, например, из выражения (218)

$$c_v = R/(k - 1). \tag{220}$$

Но так как $c_p = kc_v$, то удельную теплоемкость при постоянном давлении определим по формуле

$$c_p = Rk/(k - 1). \tag{221}$$

Молярные теплоемкости определяются выражениями

$$Mc_v = MR/k - 1 = 8314/(k - 1) \tag{222}$$

и

$$Mc_p = 8314\,k/(k - 1). \tag{223}$$

В соответствии с выражениями (215) и (217) объемные теплоемкости

$$c'_v = \rho_н R/(k - 1) \tag{224}$$

и

$$c'_p = \rho_н Rk/(k - 1). \tag{225}$$

Таким образом, формулы (220)—(225) показывают, что найденные экспериментальным путем значения k дают возможность определить значения теплоемкостей.

§ 37. Основы кинетической теории теплоемкости

Кинетическая теория газа дает возможность определить теплоемкость идеального газа.

Эта теория доказывает, что абсолютное давление p идеального газа на стенки сосуда может быть определено соотношением

$$p = (2/3)\,N\,(mW^2/2). \tag{226}$$

Здесь N — число молекул в 1 м³ объема; m — масса молекулы; W — средняя квадратичная скорость поступательного движения молекул, определяемая по формуле

$$W = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{k=1}^{k=n} W_k},$$

где W_k — скорость поступательного движения любой k-й молекулы в газе данного состояния.

Если левую и правую части уравнения (226) умножить на объем газа V, то

$$pV = (2/3)NV\,(mW^2/2) = (2/3)N'\,(mW^2/2),$$

где $N' = nV$ — число молекул газа, содержащегося в объеме V.

Для 1 моля это уравнение имеет вид

$$pV_м = (2/3)\,nNV_м\,\frac{mW^2}{2} = 2/3N_м\,\frac{mW^2}{2},$$

где $N_м$ — число молекул в 1 моле газа.

Так как молярная внутренняя энергия идеального газа равна кинетической энергии всех его молекул, заключенных в объеме $V_м$, $U = N_м\,(mW^2/2)$, то $pV_м = (2/3)\,U$,

откуда $$U = (3/2)\,pV_м.$$

Так как $$pV_м = MRT,$$

то $$U = (3/2)\,MRT,$$

или с учетом (212)

$$U = (3/2)\,8{,}314\;T \approx 12{,}48\;T. \qquad (227)$$

Дифференцирование соотношения (227) по температуре дает

$$dU/dT \approx 12{,}48. \qquad (228)$$

В соответствии с выражением (184) для 1 моля идеального газа $dU = Mc_v dT$, откуда

$$dU/dT = Mc_v. \qquad (229)$$

Сопоставление соотношений (228) и (229) показывает, что

$$Mc_v \simeq 12{,}48 \text{ кДж/(кмоль·К)}. \qquad (230)$$

Полученное таким образом значение Mc_v хорошо согласуется с экспериментально найденными теплоемкостями одноатомных газов (см. табл. 1).

Опытами также установлено, что теплоемкости двух- и трехатомных газов превышают значение (230). Это объясняется тем, что одноатомный газ более точно соответствует модели идеального газа, для которого разработана элементарная кинетическая теория. Атомы двух-, трех- и многоатомных газов образуют более сложные молекулы, у которых кроме поступательного движения существенное значение имеет и вращательное.

Известно, что энергия равномерно распределяется между степенями свободы движения молекулы. Числом δ степеней свободы молекулы называют число координат, определяющих положение молекулы в пространстве.

Молекула одноатомного газа имеет только поступательное движение, которое может быть разложено на три составляющие по направлениям осей x, y и z. Таким образом, положение такой молекулы определяется тремя координатами, а число степеней свободы соответственно равно трем: $\delta = 3$.

На каждую степень свободы движения в одноатомном газе расходуется энергии $Mc_v/3 = 12{,}48/3 = 4{,}16$ кДж/(кмоль·К).

При движении двухатомной молекулы кроме поступательного необходимо учитывать дополнительно вращательное движение около осей x и y, в связи с чем двухатомные молекулы имеют три степени свободы поступательного движения и две степени свободы вращательного движения, т. е. всего пять степеней свободы: $\delta=5$. Если предположить, что и для многоатомных газов расход энергии на каждую степень свободы остается таким же, как и для одноатомного газа, т. е. 4,16 кДж/(кмоль·К), то для двухатомного газа $Mc_v = 5\cdot 4{,}16 = 20{,}8$ кДж/(кмоль·К).

Трехатомная молекула, а также многоатомная молекула (с числом атомов более трех) имеют три степени свободы поступательного движения и три степени свободы вращательного движения, т. е. $\delta=6$; в этом случае

$$Mc_v = 6\cdot 4{,}16 = 24{,}96 \text{ кДж /(кмоль·К)}.$$

Экспериментальные значения (см. табл. 1) качественно подтверждают значения молярных теплоемкостей, найденных расчетным путем. Однако определенное расхождение между ними свидетельствует о том, что кинетическая теория не учитывает внутримолекулярного движения атомов и сил взаимодействия между молекулами. Последнее может быть учтено лишь с помощью квантовой теории.

Согласно квантовой теории, теплоемкость является функцией температуры, однако усиление колебательного движения атомов в молекуле не пропорционально повышению температуры.

На основе выводов квантовой теории для определения молярной теплоемкости идеального газа можно применить формулу Эйнштейна

$$Mc_v = \delta_1 (MR/2) + \sum_{1}^{\delta_2} MR \frac{(\theta/T)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T}-1)^2},$$

где δ_1 — число степеней свободы поступательного и вращательного движений молекулы; δ_2 — число степеней свободы внутримолекулярных колебаний; T — температура газа; e — основание натуральных логарифмов; θ — характеристическая температура, $\theta = f(\nu)$; ν — частота колебаний.

В этой формуле первый член учитывает количество теплоты, расходуемое на увеличение поступательного и вращательного движений

молекул, и определяется числом степеней свободы указанных движений. Второй член учитывает количество теплоты, расходуемое на увеличение внутримолекулярных колебаний, и определяется числом степеней свободы δ_2.

Глава VII
СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

§ 38. Закон Дальтона

В теплотехнических установках часто используются не однородные газы, а их смеси. Примерами газовых смесей могут служить атмосферный воздух, состоящий из азота, кислорода, водяного пара и других компонентов; продукты сгорания топлив, содержащие углекислый газ, азот, водяной пар и др.

Если в смеси газов, находящейся в сосуде объемом V, отсутствуют химические реакции, то такая смесь подчиняется основным газовым законам и уравнениям состояния.

Каждый газ, входящий в газовую смесь, оказывает на стенки сосуда давление, которое не зависит от присутствия в этом объеме других газов. Такое давление, называемое парциальным, равно давлению отдельного газа в том случае, если бы этот газ один занимал при данной температуре смеси весь объем, занимаемый этой смесью.

Английский ученый Дальтон (1801) опытным путем установил связь между парциальными давлениями отдельных газов и давлением смеси в целом.

Закон Дальтона гласит: *при постоянной температуре полное давление смеси нескольких газов, химически не реагирующих между собой, равно сумме их парциальных давлений.*

Если p_m — давление смеси, а p_k — парциальное давление k-го газа, то в соответствии с законом Дальтона

$$p_m = \sum_{k=1}^{k=n} p_k, \tag{231}$$

где n — количество отдельных газов, составляющих газовую смесь.

Выражение (231) называют также законом парциальных давлений.

Закон Дальтона строго справедлив только для идеальных газов; для реальных газов наблюдаются отклонения от него, которые возрастают с увеличением давления газовой смеси.

§ 39. Состав газовой смеси

Для проведения тепловых расчетов, связанных с газовыми смесями, необходимо знать состав газовой смеси, который определяется количеством каждого газа, входящего в газовую смесь. Количество отдельных газов в смеси может быть задано массовыми g_k или объемными

r_k долями. Пусть газовая смесь состоит из n отдельных газов, тогда массовая доля любого g_k-го газа представляет собой отношение

$$g_k = m_k \Big/ \sum_{k=1}^{k=n} m_k = \frac{m_k}{m_m}, \qquad (232)$$

где m_k — масса k-го газа в смеси; m_m — масса смеси n газов.

Очевидно, что

$$\sum_{k=1}^{k=n} g_k = 1. \qquad (233)$$

Если значения величин g_k выражены в процентах, то сумма массовых долей отдельных газов составит 100%.

Состав газовой смеси может быть задан в объемных долях:

$$r_k = V_k/V_m, \qquad (234)$$

где V_k — парциальный объем любого k-го газа, входящего в состав газовой смеси, приведенный к условиям T_m и p_m; V_m — объем, занимаемый всей газовой смесью; T_m и p_m — температура и давление газовой смеси.

Таким образом, для сравнения газов по объему необходимо определить парциальные объемы газов, входящих в газовую смесь, при температуре смеси T_m и давлении смеси p_m.

По условию, температуры отдельных газов, входящих в смесь, должны быть одинаковыми, поэтому для любого газа можно применить закон Бойля — Мариотта: *при постоянной температуре газа произведение давления на объем заданной массы газа* есть величина постоянная.

В соответствии с этим законом

$$p_1V_m = p_mV_1;\ p_2V_m = p_mV_2;\ldots;\ p_nV_m = p_mV_n,$$

откуда

$$V_1 = V_m\,(p_1/p_m);\ V_2 = V_m\,(p_2/p_m);\ V_n = V_m\,(p_n/p_m). \qquad (235).$$

Выражения (235) показывают, что парциальные объемы газов прямо пропорциональны парциальным давлениям. Сложение почленно левых и правых частей выражений (235) дает

$$V_1 + V_2 + \ldots + V_n = (V_m/p_m)\,(p_1 + p_2 + \ldots + p_n),$$

или с учетом выражения (231)

$$V_1 + V_2 + \ldots + V_n = V_m. \qquad (236)$$

Таким образом, сумма парциальных объемов газов, составляющих газовую смесь, равна всему объему газовой смеси. Сопоставление формул (234) и (236) показывает, что

$$\sum_{k=1}^{k=n} r_k = 1. \qquad (237)$$

Если значения r_k взяты в процентах, то $\sum_{k=1}^{k=n} r_k = 100\%$.

Имея в виду, что молярные и объемные доли численно равны между собой, можно записать

$$n_m = n_1 + n_2 + \ldots + n_n = \sum_{k=1}^{k=n} n_k, \tag{238}$$

где n_m — количество вещества смеси, моль; n_k — количество вещества k-го газа в смеси, моль.

Очевидно, что отношение n_k/n_m является молярной долей любого k-го газа в смеси.

Если $(Mv)_k$ — молярный объем k-го газа в смеси, то выражение (234) можно записать в виде

$$r_k = V_k/V_m = n_k (Mv)_k \Big/ \sum_{k=1}^{k=n} n_k (Mv)_k.$$

В соответствии с законом Авогадро все газы при одинаковых давлении и температуре в равных объемах содержат равное число молекул. Отсюда следует, что молярные объемы разных газов при одинаковых температуре и давлении равны, т. е.

$$(Mv)_k = \text{const}.$$

Следовательно,

$$r_k = \frac{n_k}{\sum\limits_{k=1}^{k=n} n_k} = \frac{n_k}{n_m}. \tag{239}$$

Таким образом, действительно, объемные и молярные доли численно равны между собой.

§ 40. Уравнение состояния смеси идеальных газов

Для k-го газа, находящегося в газовой смеси, уравнение состояния (64) может быть записано в виде

$$p_k v_k = R_k T_m, \tag{240}$$

где p_k — абсолютное давление газа, Па; v_k — удельный объем газа, м³/кг; T_m — абсолютная температура газа, К; R_k — удельная газовая постоянная, Дж/(кг·К).

Для массы M_k газа уравнение (240) получит вид

$$p_k V_{Mk} = M_k R_k T_m, \tag{241}$$

где $V_{Mk} = v_k M_k$ — молярный объем.

Из уравнения (241)

$$M_k R_k = p_k V_{Mk}/T_m. \tag{242}$$

Так как V_{Mk} при одинаковых p_k и T_m для всех газов одинаков, то и $M_k R_k$ для всех газов также одинаково, т. е.

$$M_k R_k = \text{const}. \tag{243}$$

Таким образом, уравнение (241) с учетом выражения (212) получает вид

$$p_k V_k = 8314{,}4\ T_m. \tag{244}$$

Уравнение (244) называют уравнением состояния Клапейрона — Менделеева.

В соответствии с уравнением (244) удельная газовая постоянная

$$R_k = 8314{,}4/M_k. \tag{245}$$

Полученное выражение показывает, что удельная газовая постоянная зависит от природы газа.

Для массы m газа уравнение (240) запишется в виде

$$p_k v_k m_k = m_k R_k T_m. \tag{246}$$

Так как $v_k m_k = V_m$,
где V_m — объем смеси газов, то

$$p_k V_m = m_k R_k T_m. \tag{247}$$

Уравнение (247) может быть записано для каждого из n газов, находящихся в смеси:

$$p_1 V_m = m_1 R_1 T_m;$$
$$p_2 V_m = m_2 R_2 T_m;$$
$$\cdots\cdots\cdots$$
$$\cdots\cdots\cdots$$
$$p_n V_m = m_n R_n T_m.$$

Складывая почленно левые и правые части данной системы уравнений, имеем

$$\sum_{k=1}^{k=n} p_k V_m = (m_1 R_1 + m_2 R_2 + \ldots + m_n R_n)\, T_m,$$

или с учетом выражения (231)

$$p_m V_m = (m_1 R_1 + m_2 R_2 + \ldots + m_n R_n)\, T_m. \tag{248}$$

Введем обозначение

$$m_1 R_1 + m_2 R_2 + \ldots + m_n R_n = m_m R_m, \tag{249}$$

тогда уравнение (248) для смеси газов запишется так:

$$p_m V_m = m_m R_m T_m. \tag{250}$$

Полученное уравнение и называется уравнением состояния смеси газов.

Разделив члены выражения (249) на m_m, получим выражение для подсчета R_m удельной газовой постоянной смеси:

$$R_m = \sum_{k=1}^{k=n} g_k R_k. \tag{251}$$

Следовательно, удельная газовая постоянная смеси равна сумме произведений удельных газовых постоянных отдельных газов на их массовые доли.

Если в уравнение (251) подставить выражение (212), то

$$R_m = 8314{,}4 \sum_{k=1}^{k=n} g_k/M_k. \qquad (252)$$

Таким образом, для определения удельной газовой постоянной смеси не нужно знать значение удельных газовых постоянных отдельных газов, достаточно знать лишь массовый состав газа и молярные массы компонентов газовой смеси.

§ 41. Средняя (кажущаяся) молярная масса газовой смеси

При расчетах, производимых с газовыми смесями, удобно пользоваться некоторой условной величиной — средней (кажущейся) молярной массой смеси.

Знание средней молярной массы смеси дает возможность все расчеты газовых смесей производить так, как будто вместо смеси имеется один однородный газ, что, естественно, упрощает эти расчеты.

Среднюю молярную массу M_m смеси можно определить, если известны массовые или объемные доли смеси.

В соответствии с выражением (212) для смеси можно записать

$$M_m = 8314{,}4/R_m, \qquad (253)$$

или с учетом (252)

$$M_m = 1 \Big/ \sum_{k=1}^{k=n} g_k/M_k. \qquad (254)$$

По формуле (254) можно определить среднюю молярную массу смеси по массовым долям.

Часто состав газовой смеси определяется в объемных долях.

Для любого газа, входящего в газовую смесь, можно написать

$$p_m V_k = m_k R_k T_m.$$

Если воспользоваться соотношениями (232), (234) и (246), то

$$p_m V_m r_k = g_k m_m \frac{8314{,}4}{M_k} T_m.$$

Для всех n газов, входящих в смесь,

$$p_m V_m \sum_{k=1}^{k=n} r_k M_k = 8314{,}4 m_m T_m \sum_{k=1}^{k=n} g_k,$$

или с учетом соотношения (233)

$$p_m V_m = \frac{8314{,}4}{\sum_{k=1}^{k=n} r_k M_k} m_m T_m. \qquad (255)$$

С другой стороны, подстановка выражения (253) в уравнение (250) дает

$$p_m V_m = \frac{8314,4}{M_m} m_m T_m. \qquad (256)$$

Сопоставление уравнений (255) и (256) показывает, что

$$M_m = \sum_{k=1}^{k=n} r_k M_k. \qquad (257)$$

Это выражение позволяет определить среднюю молярную массу смеси по объемным долям газовой смеси.

§ 42. Соотношение между массовыми и объемными долями газов в смеси; плотность газовой смеси и ее компонентов

Разделим почленно уравнение (247) на уравнение (250):

$$p_k/p_m = (m_k/m_m)\,(R_k/R_m),$$

или с учетом выражения (232) запишем

$$p_k = p_m g_k R_k/R_m. \qquad (258)$$

После подстановки в выражение (258) соотношений (246) и (253) получим

$$p_k = p_m g_k M_m/M_k. \qquad (259)$$

Таким образом, зная массовые доли отдельных газов в смеси, можно определить парциальное давление k-го газа.

Так как вся смесь и любой k-й газ этой смеси имеют общую температуру $T_m = \text{const}$, то в соответствии с законом Бойля — Мариотта $p_k V_m = p_m V_k$, откуда $p_k = p_m V_k/V_m$,
или с учетом (234)

$$p_k = p_m r_k. \qquad (260)$$

Соотношение (260) дает возможность определить парциальное давление k-го газа, если известны давление смеси и объемные доли отдельных газов.

Так как левые части уравнений (258), (259) и (260) равны между собой, то равны их правые части, следовательно,

$$r_k = g_k R_k/R_m = g_k M_m/M_k, \quad \text{или} \quad g_k = r_k M_k/M_m. \qquad (261)$$

Полученные соотношения дают возможность по известным массовым долям g_k определить объемные доли r_k и наоборот.

В соответствии с выражениями (252) и (261) получим

$$R_m = 8314,4 \sum_{k=1}^{k=n} \frac{r_k}{M_m}.$$

Таким образом, для определения удельной газовой постоянной смеси R_m достаточно знать объемный состав газа и среднюю молярную массу газовой смеси.

Приведенные уравнения для газовых смесей строго справедливы лишь для идеальных газов. Для смесей реальных газов эти уравнения верны лишь с определенным приближением. Отклонения увеличиваются по мере повышения давления.

По определению, плотность газовой смеси

$$\rho_m = m_m/V_m, \tag{262}$$

где m_m и V_m — соответственно масса и объем газовой смеси при параметрах смеси p_m и T_m.

Определим ρ_m через объемные и массовые доли компонентов смеси, полагая, что плотности компонентов $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n$ известны. Тогда

$$\rho_1 = m_1/V_1;\ \rho_2 = m_2/V_2;\ \rho_k = m_k/V;\ \ldots;\ \rho_n = m_n/V_n.$$

Следовательно,

$$\rho_m = \frac{m_m}{V_m} = \frac{\sum\limits_{k=1}^{k=n} m_k}{V_m} = \frac{\sum\limits_{k=1}^{k=n} \rho_k V_k}{V_m} = \sum_{k=1}^{k=n} \rho_k r_k. \tag{263}$$

Подставляя в формулу (262) значения парциальных объемов $V_k = m_k/\rho_k$, получаем

$$\rho_m = \frac{m_m}{V_m} = \frac{m_m}{\sum\limits_{k=1}^{k=n} V_k} = 1 \Bigg/ \left(\frac{1}{m_m} \sum_{k=1}^{k=n} \frac{m_k}{\rho_k} \right) = 1 \Bigg/ \sum_{k=1}^{k=n} \frac{g_k}{\rho_k}. \tag{264}$$

Выражения (263) и (264) дают возможность определить плотность газовой смеси при заданных условиях (p_m и T_m), если известны объемные или массовые доли компонентов смеси, а также их плотности.

Если плотность любого k-го компонента в смеси определяется при его парциальном давлении p_k и температуре смеси T_m, то при этих условиях имеем парциальную плотность компонента ρ'_k.

По определению,

$$\rho'_k = m_k/V_m \text{ (при } p_k \text{ и } T_m), \tag{265}$$

тогда плотность газовой смеси при заданных условиях (при p_m и T_m) может быть определена через парциальные плотности компонентов.

Пусть $\rho'_k, \ldots, \rho'_n$ — парциальные плотности компонентов смеси, а $m_k, \ldots, m_n$ — массы этих компонентов, тогда по определению можно записать:

$$\rho'_k = m_k/V_m;\ \ldots;\ \rho'_n = m_n/V_m. \tag{266}$$

Учитывая, что $\sum\limits_{k=1}^{k=n} m_k = m_m$ (для n компонентов), и складывая почленно левые и правые части выражений (266) в соответствии с формулой (262), получаем

$$\rho_m = \sum_{k=1}^{k=n} \rho'_k. \tag{267}$$

§ 43. Теплоемкости газовых смесей

Для определения теплоемкости газовой смеси необходимо знать состав газовой смеси и теплоемкости отдельных газов, определяемые по таблицам теплоемкостей для соответствующих газов.

Очевидно, что для увеличения температуры газовой смеси на 1° необходимо увеличить температуру на 1° каждого газа этой смеси.

Пусть известны массовые доли g_k и удельные теплоемкости c_k газов в смеси. На нагрев каждого газа в смеси необходимо количество теплоты $c_k m_k$.

Если c_m — удельная теплоемкость смеси и $m_m = \sum_{k=1}^{k=n} m_k$ — ее масса, то

$$m_m\, c_m = \sum_{k=1}^{k=n} m_k\, c_k. \tag{268}$$

После деления левой и правой частей равенства (268) на m_m получим

$$c_m = \sum_{k=1}^{k=n} g_k\, c_k. \tag{269}$$

В случае, если состав газовой смеси задан в объемных долях r_k, то объемную теплоемкость смеси c'_m, аналогично сумме (269), можно представить в виде суммы:

$$c'_m = \sum_{k=1}^{k=n} r_k\, c'_k, \tag{270}$$

где c'_k — объемная теплоемкость k-го газа, входящего в смесь.

При определении молярной теплоемкости газовой смеси следует учесть, что объемная доля k-го газа определяется также отношением (239). Поэтому молярная теплоемкость смеси должна определяться, по аналогии с выражением (270), в виде суммы:

$$(Mc)_m = \sum_{k=1}^{k=n} r_k\, (Mc)_k. \tag{271}$$

Формулы (269), (270) и (271) теплоемкостей газовых смесей записаны в общем виде.

Для определения значений удельных теплоемкостей смеси для процессов при $v = \text{const}$ или $p = \text{const}$ необходимо теплоемкости отдельных газов, входящих в смесь, брать из таблиц удельных теплоемкостей соответственно при постоянном объеме (c_{vk}, c'_{vk}, $(Mc_v)_k$) или при постоянном давлении (c_{pk}, c'_{pk} $(Mc_p)_k$).

Формулы средних удельных теплоемкостей для газовых смесей имеют тот же вид, что и (269), (270) и (271).

Например, для средней удельной теплоемкости газовой смеси имеем.

$$\bar{c}_m \Big|_{t_1}^{t_2} = \sum_{k=1}^{k=n} g_k\, \bar{c}_k \Big|_{t_1}^{t_2}, \tag{272}$$

где $\bar{c}_k \Big|_{t_1}^{t_2}$ — средняя удельная теплоемкость k-го газа, входящего в газовую смесь.

Эти теплоемкости (а также молярные и объемные) обычно определяются по таблицам средних теплоемкостей для газов.

В некоторых случаях для определения теплоемкостей газовой смеси вместо формул (269), (270), (271) и (272) удобнее применять формулы (263) и (264). Если известна истинная молярная теплоемкость смеси Mc_m, то истинная удельная теплоемкость смеси газов

$$c_m = Mc_m/M_m; \tag{273}$$

объемная теплоемкость

$$c'_m = Mc_m/22{,}4. \tag{274}$$

Аналогично, средняя удельная теплоемкость

$$\bar{c}_m = \overline{M}c_m \Big|_{t_1}^{t_2} / M_m; \tag{275}$$

средняя объемная теплоемкость

$$c'_m \Big|_{t_1}^{t_2} = \overline{M}c_m \Big|_{t_1}^{t_2} / 22{,}4. \tag{276}$$

Для процессов $v = \text{const}$ и $p = \text{const}$ в формулы (273), (274), (275) и (276) вводятся соответствующие индексы, например

$$c_{Vm},\ (Mc_V)_m,\ c_{pm}\Big|_{t_1}^{t_2},\ (Mc_p)_m\Big|_{t_1}^{t_2}$$

и т. п.

Глава VIII
ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

§ 44. Задачи изучения термодинамических процессов

При изучении термодинамических процессов идеальных газов должны быть решены две основные задачи.

1. Определено уравнение процесса $f(p, v) = 0$, устанавливающее закономерность изменения состояния рабочего тела в процессе.

Основой решения этой задачи является уравнение первого закона термодинамики, записанное при соблюдении условий, присущих рассматриваемому процессу. Совокупность уравнений процесса и состояния идеального газа дают возможность получить функциональные зависимости $p = f(v)$; $s = f(T)$ и другие, представляющие собой уравнения процесса.

2. Выявлены особенности преобразования подведенной к рабочему телу теплоты, распределение ее между изменением внутренней энергии и совершаемой рабочим телом внешней работы.

Изменение внутренней энергии рабочего тела определяется для всех термодинамических процессов одинаково в соответствии с выражением (184), если известна удельная теплоемкость c_v. Внешняя l и располагаемая l_0 удельные работы определяются по формулам (25) и (47), также общим для всех термодинамических процессов.

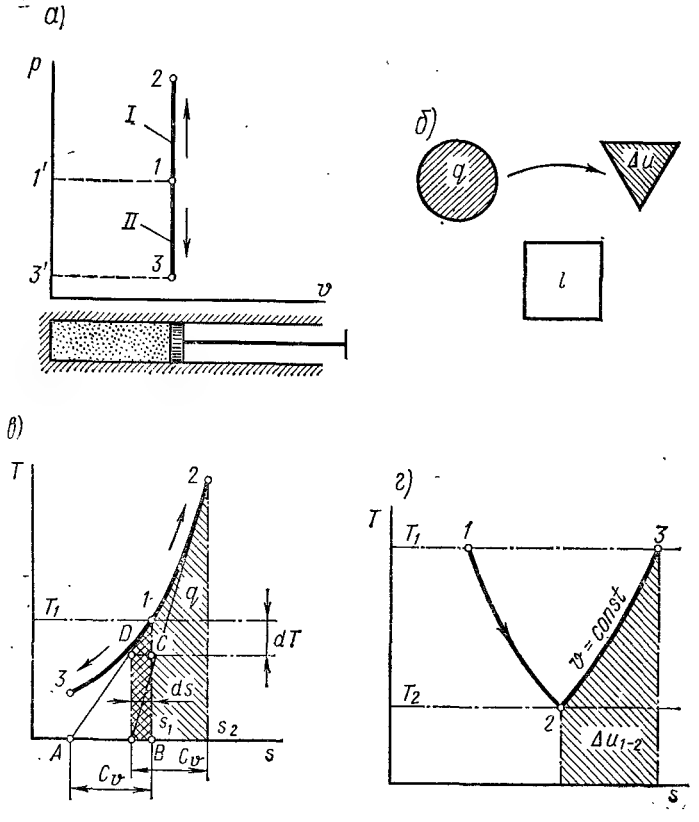

Рис. 22. Изохорный процесс:

а — в координатах v, p; *б* — схема распределения теплоты; *в* — в координатах s, T; *г* — графическое определение изменения удельной внутренней энергии в координатах s, T

Подсчитанные таким образом изменение внутренней энергии и совершенная внешняя работа дают возможность по уравнению (39) первого закона термодинамики определить количество подведенной к рабочему телу или отведенной от него теплоты. Эта же задача может быть решена, если известна теплоемкость рабочего тела в исследуемом процессе.

Характер преобразования теплоты в термодинамическом процессе методически удобно изображать в виде схемы (рис. 22, *б*), включающей три составных части уравнения первого закона термодинамики так, что количество теплоты, подведенной или отведенной от рабочего тела, изображается кружком, изменение внутренней энергии — тре-

угольником и внешняя работа, совершаемая рабочим телом, — квадратом. Стрелки, связывающие эти три составные части уравнения первого закона термодинамики, показывают лишь направление преобразования энергии в рассматриваемом процессе и не затрагивают количественной стороны процесса.

Выполнение условий термодинамического равновесия в каждый данный момент времени в течение всего процесса позволяет рассматривать термодинамические процессы в качестве равновесных и изображать их в виде кривых на vp- или sT-диаграммах, причем координаты v, p удобны при определении работы, совершаемой рабочим телом в процессе, а координаты s, T дают возможность графически определить теплоту, подведенную или отведенную от рабочего тела в процессе.

В общем случае любые два термодинамических параметра из трех в процессе могут изменяться произвольно (независимо). Однако изучение работы тепловых машин показывает, что наибольший интерес для практики представляют некоторые частные случаи, к которым относятся изохорный процесс, протекающий без изменения объема рабочего тела ($dv = 0$, $v = \text{const}$), изобарный процесс, протекающий при постоянном давлении ($dp = 0$, $p = \text{const}$); изотермный процесс, протекающий при постоянной температуре ($dT = 0$, $T = \text{const}$); адиабатный процесс, протекающий без теплообмена рабочего тела с окружающей средой ($dq = 0$), и политропный процесс, который при определенных условиях может рассматриваться в качестве обобщающего по отношению ко всем предыдущим термодинамическим процессам.

Ниже последовательно рассматриваются эти случаи термодинамических процессов идеального газа.

§ 45. Изохорный процесс

При изохорном процессе выполняется условие $dv = 0$ или $v = \text{const}$.

Подобный процесс может совершаться рабочим телом (газом), находящимся в цилиндре (рис. 22, *а*), при неподвижном поршне, если к рабочему телу подводится теплота от источника теплоты *I* или отводится теплота к холодильнику *II*.

Уравнение изохорного процесса может быть получено, если в уравнении состояния идеального газа (64) принять $v = \text{const}$. В этом случае

$$p/T = R/v = \text{const} \quad \text{или} \quad p_2/p_1 = T_2/T_1. \tag{277}$$

Таким образом, в изохорном процессе давление газа всегда пропорционально температуре.

Удельная работа газа определяется выражением (25). Так как при изохорном процессе $dv = 0$, то и $dl = 0$, т. е. внешняя работа не совершается. Располагаемая удельная работа (например, процесса *1-3*) определяется выражением (47), интегрирование которого дает

$$l_0 = -\int_{p_1}^{p_3} v\,dp = v(p_1 - p_3). \tag{278}$$

В координатах v, p располагаемая удельная работа изохорного процесса изображается пл. *1'133'* (рис. 22, *а*).

Уравнение первого закона термодинамики (39) с учетом выражения (184) при изохорном процессе получает вид

$$dq = du = c_v dT. \tag{279}$$

Следовательно, при изохорном процессе вся теплота, подводимая или отводимая от рабочего тела, расходуется на изменение внутренней энергии, как это показано на схеме (рис. 22, *б*).

Удельная теплота, подводимая к рабочему телу в процессе *1-2* при $c_v = \text{const}$, определяется интегрированием выражения (279). Это дает

$$q = \int_{T_1}^{T_2} du = u_2 - u_1 = c_v (T_2 - T_1). \tag{280}$$

Если теплоемкость в процессе изменяется, то

$$q = c_v \Big|_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1),$$

где $c_v \Big|_{T_1}^{T_2}$ — средняя удельная изохорная теплоемкость в интервале температур от T_1 до T_2.

Далее формулы со средними удельными или объемными теплоемкостями при рассмотрении термодинамических процессов приводиться не будут ввиду их идентичности с уже приведенными. При написании формул теплоемкость будет приниматься постоянной.

Изменение удельной энтропии в изохорном процессе можно получить интегрированием уравнения (185). Это дает

$$\Delta s_V = s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T}.$$

Если же $c_v = \text{const}$, то

$$\Delta s_V = c_v \ln (T_2/T_1). \tag{281}$$

Полученное соотношение показывает, что изохорный процесс, изображенный в координатах s, T, являясь логарифмической кривой, протекает так, что при увеличении энтропии увеличивается и температура (рис. 22, *в*).

Изображение термодинамического процесса в sT-диаграмме имеет ряд удобств. Элементарная площадь (на рис. 22, *в* заштрихована клеткой), построенная на абсциссе ds при температуре T_1, определяется произведением $T_1 ds$ и в масштабе показывает элементарный теплообмен с внешней средой, т. е. площадь под процессом *1—2* или *1-3* на sT-диаграмме дает в масштабе количество подведенной (при увеличении s) или отведенной (при уменьшении s) теплоты. В соответствии с выражением (280) эта же площадь в данном процессе $v = \text{const}$ показывает также изменение внутренней энергии рабочего тела. Если в точке *1* изохорного процесса (рис. 22, *в*) провести касательную *1A*,

то подкасательная AB в определенном масштабе для этого процесса представляет собой c_V. Действительно, отложив от точки 1 отрезок $1C$, соответствующий элементарному изменению температуры dT, и проведя горизонталь CD до пересечения с касательной $1A$, можно получить треугольник $D1C$, подобный треугольнику $A1B$.

Из подобия треугольников

$$AB/DC = 1B/1C.$$

Так как $1B = T$; $1C = dT$; $DC = ds$, то $AB \cdot dT = T \cdot ds = dq$.

Сопоставление полученного соотношения с выражением (279) показывает, что $AB = c_v$, что и требовалось доказать.

Следовательно, изохорные процессы газов, имеющих бо́льшую теплоемкость (например, трехатомных газов по сравнению с двухатомными газами), изображаются на sT-диаграмме более пологими кривыми, определяемыми соотношением (281).

Так как во всех термодинамических процессах идеальных газов, протекающих в одном и том же интервале температур, внутренняя энергия изменяется на одно и то же значение, то площадь под изохорным процессом на sT-диаграмме дает в интервале температур T_2—T_1 изменение внутренней энергии в любом другом термодинамическом процессе, протекающем в этом же интервале температур. Так, например, если в интервале температур от T_1 до T_2 протекает произвольный обратимый процесс, показанный кривой *1-2* на рис. 22, *г*, для определения изменения внутренней энергии $\Delta u_{1\text{-}2}$ в этом процессе достаточно провести кривую изохорного процесса *2-3* того же рабочего тела и в том же интервале температур и измерить под этим процессом площадь (на рис. 22, *г* заштрихована).

§ 46. Изобарный процесс

При изобарном процессе выполняется условие $dp = 0$ или $p = \text{const}$.

Такой термодинамический процесс может протекать в цилиндре, поршень которого перемещается без трения так, что давление в цилиндре равняется постоянному давлению окружающей среды, действующему на поршень с внешней стороны (рис. 23, *а*).

Уравнение изобарного процесса может быть получено из уравнения состояния идеального газа (64) при $p = \text{const}$. В этом случае

$$v/T = R/p = \text{const} \quad \text{или} \quad v_2/v_1 = T_2/T_1. \tag{282}$$

Таким образом, при изобарном процессе (постоянном давлении) объем газа всегда пропорционален абсолютной температуре.

Работа газа в изобарном процессе определяется интегрированием выражения (25) при $p = \text{const}$. Это дает

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv = p\,(v_2 - v_1), \tag{283}$$

На vp-диаграмме работа газа изображается в виде пл. $1'122'$ под процессом 1-2 (рис. 23, *а*), причем $l > 0$, если $v_2 > v_1$

Так как $pv_1 = RT_1$ и $pv_2 = RT_2$, то, подставив эти соотношения в выражение (283), получим

$$l = R\,(T_2 - T_1), \tag{284}$$

т. е. работа газа при изобарном процессе положительна только в том случае, если температура газа увеличивается.

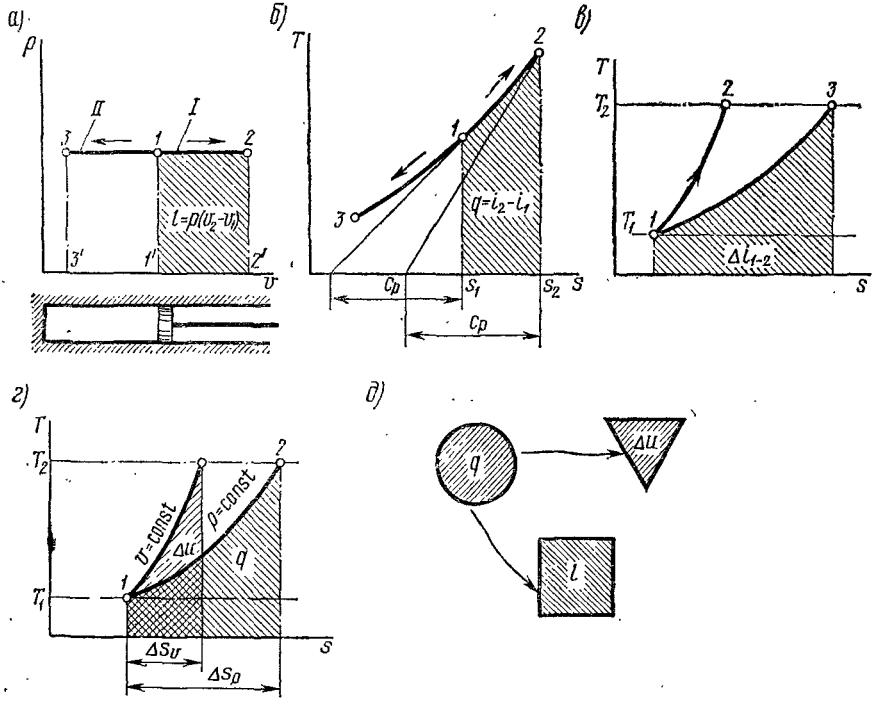

Рис. 23. Изобарный процесс:

а — на vp-диаграмме; *б* — на sT-диаграмме; *в* — графическое определение изменения удельной энтальпии по sT-диаграмме; *г* — графическое определение работы по sT-диаграмме; *д* — схема распределения удельной теплоты

Положив в формуле (284) $T_2 = T_1 = 1°$, найдем $l = R$. Следовательно, удельная газовая постоянная — это работа 1 кг газа в изобарном процессе при увеличении температуры на 1°. Располагаемая работа l_0, определяемая выражением (47), в изобарном процессе ($dp = 0$) равна нулю ($l_{0p} = 0$).

При известном значении истинной удельной теплоемкости изобарного процесса c_p удельная теплота q, подводимая к рабочему телу (или отводимая), определяется уравнением (187).

При $dp = 0$ это дает

$$T ds = dq = c_p dT, \tag{285}$$

откуда

$$q = c_p \Big|_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1),$$

где $c_p \Big|_{T_1}^{T_2}$ — средняя изобарная теплоемкость в интервале температур от T_1 до T_2. Сравнение выражения (285) с выражением (186) показывает, что при изобарном процессе

$$dq = di. \tag{286}$$

Если $c_p = \text{const}$, то

$$q = c_p (T_2 - T_1) = i_2 - i_1. \tag{287}$$

Из соотношения (287) видно, что теплота, подведенная к рабочему телу в изобарном процессе, идет на увеличение его энтальпии.

При изобарном процессе меняется температура рабочего тела и, следовательно, его внутренняя энергия. Поэтому на совершение внешней работы расходуется лишь часть теплоты, подведенной к рабочему телу извне. Преобразование энергии при изобарном расширении газа иллюстрируется схемой на рис. 23, *д*.

Для определения доли теплоты, затрачиваемой в изобарном процессе на внешнюю работу, следует все члены уравнения (39) разделить на dq:

$$1 = du/dq + dl/dq,$$

откуда с учетом выражения (217)

$$\frac{dl}{dq} = 1 - \frac{du}{dq} = 1 - \frac{c_v\, dT}{c_p\, dT} = 1 - \frac{c_v}{c_p} = 1 - \frac{1}{k}$$

и

$$du/dq = 1/k.$$

Если принять $k = 1{,}4$, что соответствует двухатомным газам, то $dl/dq = 0{,}285$ и $du/dq = 0{,}715$.

Следовательно, 28,5% всей подведенной к рабочему телу теплоты в изобарном процессе двухатомного газа расходуется на совершение внешней работы, а 71,5% — на изменение внутренней энергии.

Изменение энтропии в изобарном процессе можно определить из уравнения (187). При $p = \text{const}$

$$ds = c_p\, dT/T,$$

или после интегрирования

$$\Delta s_p = s_2 - s_1 = c_p \ln (T_2/T_1). \tag{288}$$

Таким образом, изобара на sT-диаграмме является некоторой логарифмической кривой.

Если $T_2 > T_1$, то в соответствии с выражением (288) $\Delta s_p > 0$, т. е. изобарный процесс на sT-диаграмме (рис. 23, *б*) протекает так, что при увеличении энтропии увеличивается и температура. Если провести рассуждения, аналогичные таковым применительно к изохорному

процессу (рис. 23, *б*), то нетрудно доказать, что подкасательная к кривой изобарного процесса равна c_p.

Так как $c_p > c_V$, то изобарный процесс на sT-диаграмме протекает более полого, чем изохорный процесс того же газа (рис. 23, *г*).

Из рис. 23, *б* с учетом уравнения (287) следует, что площадь под изобарным процессом численно равна изменению энтальпии. Так как изменение энтальпии рабочего тела определяется изменением только его температуры, то в любых термодинамических процессах, протекающих в одном и том же интервале температур, энтальпия изменяется на одно и то же значение. Поэтому площадь под изобарным процессом на sT-диаграмме в интервале температур $T_2 - T_1$ дает изменение энтальпии в любом другом термодинамическом процессе, протекающем в этом же интервале температур. Следовательно, для определения изменения энтальпии в произвольном процессе *1-2* (рис. 23, *в*) необходимо этот процесс изобразить в sT-диаграмме, определить T_2 и T_1, выбрать в этом интервале любой изобарный процесс (например, *1-3*) и тогда площадь под процессом *1-3*, заштрихованная на рис. 23,*в*, даст изменение энтальпии в процессе *1-2*.

Так как при изобарном расширении газа $T_2 > T_1$, то $\Delta i_{1\text{-}2} > 0$.

§ 47. Изотермный процесс

При изотермном процессе выполняются условия $dT = 0$ или $T = \text{const}$.

Такой термодинамический процесс может протекать, например, в цилиндре поршневой машины, если по мере подвода теплоты к рабочему телу поршень машины перемещается, увеличивая объем настолько, что температура остается неизменной.

Уравнение изотермного процесса может быть получено из уравнения (64), если принять $T = \text{const}$. В этом случае

$$pv = RT = \text{const}. \tag{289}$$

Следовательно, на vp-диаграмме изотерма является равнобокой гиперболой (рис. 24, *а*). Из уравнения изотермы (289) следует

$$p_2/p_1 = v_1/v_2, \tag{290}$$

т. е. при постоянной температуре давление и объем рабочего тела обратно пропорциональны. Отношение (290) является следствием закона Бойля — Мариотта.

Соотношения (184) и (186) показывают, что изотермный процесс идеального газа одновременно является процессом при постоянной внутренней энергии ($du = 0$) и при постоянной энтальпии ($di = 0$). Применительно к изотермному процессу уравнение (39) получает вид

$$dq = dl.$$

Из приведенного выражения видно, что вся сообщенная газу теплота в изотермном процессе затрачивается на совершение внешней работы (рис. 24, *в*)

Работу при изотермном процессе определим по формуле

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv = \int_{v_1}^{v_2} RT (dv/v) = RT \ln (v_2/v_1).$$

Следовательно,

$$q = l = p_1 v_1 \ln (v_2/v_1) = p_1 v_1 \ln (p_1/p_2) = 2{,}303 p_1 v_1 \lg (v_2/v_1);$$

$$q = l = RT \ln (v_2/v_1) = RT \ln (p_1/p_2). \qquad (291)$$

Располагаемая работа l_0 изотермного процесса на vp-диаграмме численно равна пл. $1'122'$ (рис. 24, *а*), поэтому

$$l_0 = p_1 v_1 + l - p_2 v_2,$$

откуда с учетом уравнения (289) $l_0 = l = RT \ln (p_1/p_2)$. В sT-диаграмме изотермный процесс изображается горизонтальной прямой (T = const). Площадь под процессом (рис. 24, *б*) численно равна теп

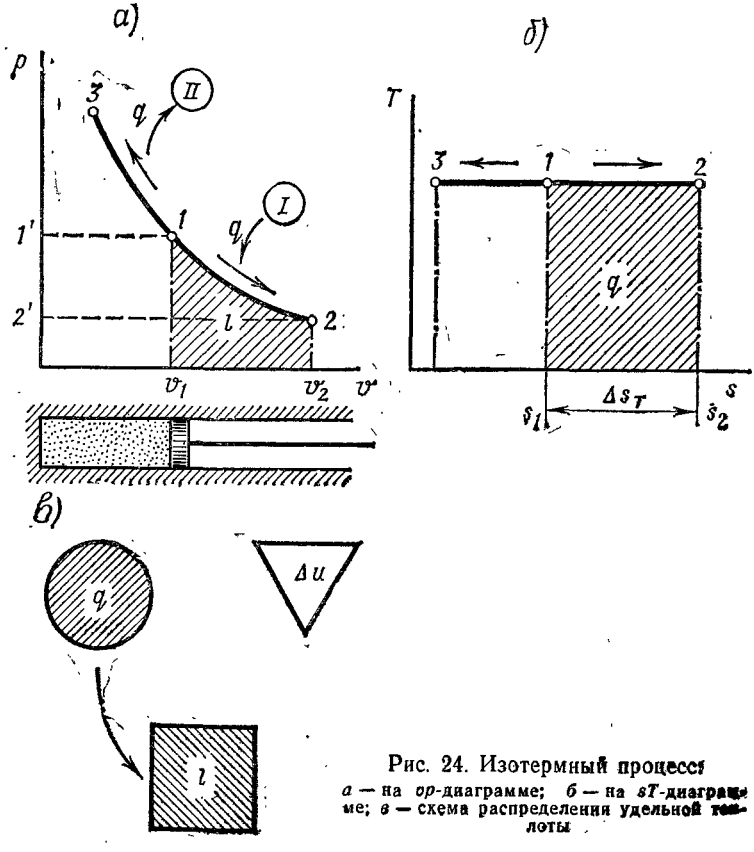

Рис. 24. Изотермный процесс
а — на vp-диаграмме; *б* — на sT-диаграмме; *в* — схема распределения удельной теплоты

лообмену рабочего тела с внешней средой и совершенной в процессе работы

$$q = T(s_2 - s_1) = l. \qquad (292)$$

Изменение энтропии в изотермном процессе определяется отношением

$$ds = dq/T$$

и тогда в соответствии с выражениями (291)

$$\Delta s_т = s_2 - s_1 = R \ln (v_2/v_1) = R \ln (p_1/p_2). \qquad (293)$$

Полученное соотношение показывает, что расстояние между изобарами $p_2 = \text{const}$ и $p_1 = \text{const}$, так же как и между изохорами $v_2 = \text{const}$ и $v_1 = \text{const}$, по оси абсцисс на sT-диаграмме не зависит от температуры. Следовательно, как изобары, так и изохоры эквидистантны между собой. Расстояние между эквидистантными изобарами или эквидистантными изохорами зависит лишь от отношений давлений p_1/p_2 или объемов v_2/v_1. По мере увеличения давлений изобары приближаются к оси ординат, так как $\Delta s_т < 0$ при $p_2 > p_1$. Изохоры по мере увеличения объема, наоборот, удаляются от оси ординат, так как $\Delta s_т > 0$ и $v_2 > v_1$.

Удельная теплоемкость изотермного процесса может быть определена из общего соотношения

$$c = dq/dT.$$

Так как при изотермном процессе $dq \neq 0$, а $dT = 0$, то $c = \pm\infty$. Следовательно, определить количество теплоты, подведенной к рабочему телу при изотермном процессе, с помощью удельной теплоемкости невозможно.

§ 48. Адиабатный процесс

При адиабатном процессе изменение состояния рабочего тела происходит без теплообмена с внешней средой, т. е. при условиях $dq = 0$; $q = 0$.

Условие $q = 0$ для адиабатного процесса является необходимым, но недостаточным. Действительно, в начале сжатия газа в цилиндре дизеля температура стенок цилиндра выше температуры рабочего тела, в связи с чем теплота передается от стенок цилиндра к рабочему телу. По мере сжатия газа температура его повышается настолько, что в конце сжатия стенки цилиндра оказываются холоднее газа, в связи с чем тепловой поток изменяет свое направление — рабочее тело отдает теплоту стенкам цилиндра дизеля. В частном случае количество теплоты, полученной газом от стенок цилиндра в начале сжатия, может оказаться равным количеству теплоты, отданной газом стенкам цилиндра в конце сжатия. Следовательно, суммарный теплообмен рабочего тела с внешней средой окажется равным нулю ($q = 0$), хотя процесс сжатия был явно не адиабатным. Таким образом, необходимым и достаточным для адиабатного процесса является условие $dq = 0$.

Уравнение адиабатного процесса может быть получено из уравнения (39) при $dq = 0$ Если использовать соотношение (184), то уравнение (39) можно представить в виде

$$c_v\, dT + p dv = 0, \tag{294}$$

или с учетом выражения (220)

$$R dT + (k - 1)\ p dv = 0. \tag{295}$$

Дифференцирование уравнения состояния идеального газа (64) дает выражение

$$p dv + v dp = R dT, \tag{296}$$

подставив которое в уравнение (295) получим

$$v dp + k p dv = 0.$$

После разделения переменных

$$dp/p + k dv/v = 0 \tag{297}$$

и интегрирования при $k = \text{const}$ имеем

$$\ln p + k \ln v = \text{const}.$$

откуда

$$pv^k = \text{const}. \tag{298}$$

Полученное уравнение является уравнением адиабаты идеального газа при постоянных теплоемкостях ($c_V = \text{const}$ и $c_p = \text{const}$).

Сопоставление уравнений (289) и (298) показывает, что на vp-диаграмме адиабата протекает круче изотермы ($k > 1$) и является неравнобокой гиперболой (рис. 25, *а*).

Из уравнения (298) следует, что

$$p_2/p_1 = (v_1/v_2)^k. \tag{299}$$

С помощью уравнения состояния, написанного для точек *1* и *2* адиабатного процесса,

$$p_1 v_1 = RT_1 \quad \text{и} \quad p_2 v_2 = RT_2 \tag{300}$$

выражение (299) дает возможность получить соотношения между температурами и удельными объемами

$$T_2/T_1 = (v_1/v_2)^{k-1} \tag{301}$$

или между температурами и давлениями

$$T_2/T_1 = (p_2/p_1)^{(k-1)/k}. \tag{302}$$

При $dq = 0$ уравнение (39) первого закона термодинамики получает вид $dl = -du$.

Следовательно, работа при адиабатном процессе совершается только за счет уменьшения внутренней энергии (рис. 25, *а*).

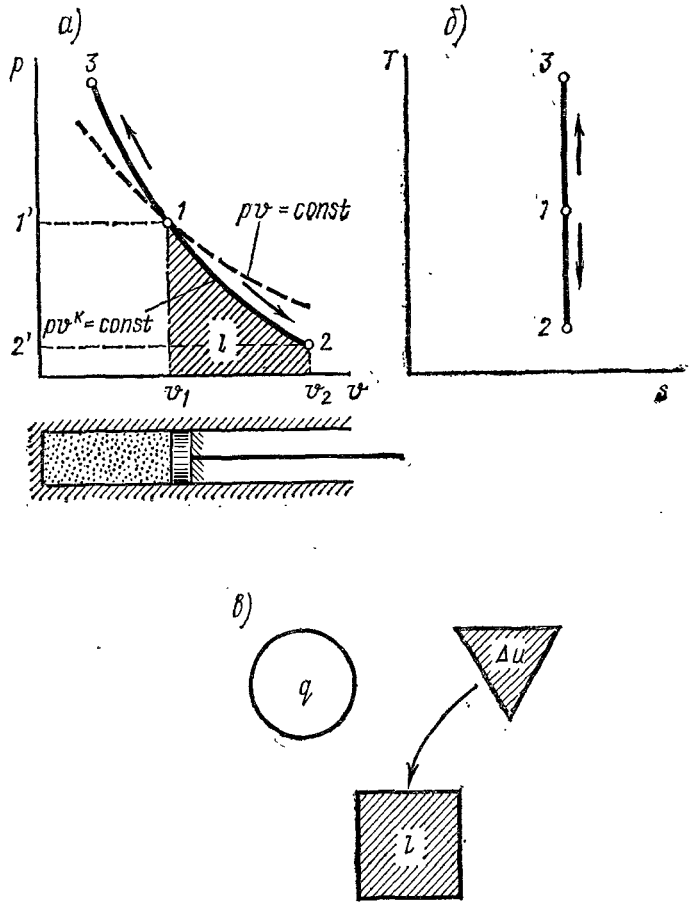

Рис. 25. Адиабатный процесс:
а — на *vp*-диаграмме; *б* — на *sT*-диаграмме; *в* — схема распределения удельной теплоты

Проинтегрировав последнее выражение, имеем

$$l = -\int_{u_1}^{u_2} \mathrm{d}u = -(u_2 - u_1) = u_1 - u_2. \qquad (303)$$

Если $c_v = \mathrm{const}$, то с учетом выражения (184) можем записать

$$l = c_v (T_1 - T_2). \qquad (304)$$

После подстановки (220) приходим к выражению

$$l = [R/(k-1)](T_1 - T_2), \qquad (305)$$

или с учетом уравнений (300) получаем

$$l = [1/(k-1)](p_1 v_1 - p_2 v_2). \qquad (306)$$

Вынесем p_1v_1 за скобки, тогда

$$l = [p_1v_1/(k-1)]\,(1 - T_2/T_1), \tag{307}$$

а с учетом соотношений (298) и (299)

$$l = [p_1v_1/(k-1)]\,[1 - (v_1/v_2)^{k-1}], \tag{308}$$

или

$$l = [p_1v_1/(k-1)]\,[1 - (p_2/p_1)^{(k-1)/k}]. \tag{309}$$

Располагаемая удельная работа l_0 адиабатного процесса на vp-диаграмме определяется пл. $1'122'$ (рис. 25, *а*), поэтому

$$l_0 = p_1v_1 + l - p_2v_2.$$

Принимая во внимание формулу (306), располагаемую удельную работу можно определить по соотношению

$$l_0 = kl. \tag{310}$$

Так как при адиабатном процессе $dq = 0$, то энтропия рабочего тела в обратимом процессе не изменяется ($ds = 0$ и $s = \text{const}$). Следовательно, на sT-диаграмме адиабатный процесс изображается вертикальной линией (рис. 25, *б*), причем падение температуры происходит при расширении рабочего тела, а увеличение температуры — при его сжатии.

Выражение $c = dq/dT$ показывает, что теплоемкость адиабатного процесса равна нулю. Об этом же свидетельствует адиабатный процесс, изображенный на sT-диаграмме, так как подкасательная к нему, дающая представление о теплоемкости, также равна нулю.

Постоянство показателя адиабаты, принятое выше, во многих случаях оказывается весьма приближенным. Оно справедливо лишь в случае, когда диапазон изменения температуры рабочего тела в адиабатном процессе таков, что зависимостями c_v и c_p от температуры можно пренебречь. В действительности показатель адиабаты, определяемый выражением (217), зависит от температуры. Эта зависимость в некоторых случаях может быть принята в прямолинейной форме.

Зависимость теплоемкости газа от температуры приводит к необходимости уточнить запись уравнения адиабаты для этого случая. В простейшем случае линейной зависимости теплоемкости от температуры $c_v = a_v + bT$ уравнение (294) получает вид

$$(a_v + bT)\,dT + p\,dv = 0,$$

или с учетом уравнения (296)

$$(a_v + bT)\,d\,(pv) + Rp\,dv = 0.$$

Разделим члены уравнения на произведение pv, тогда

$$a_v\,d\,(pv)/pv + (b/R)\,d\,(pv) + R\,(dv/v) = 0,$$

откуда

$$a_v \ln (pv) + bT + R \ln v = \text{const}$$

или

$$p^{a_v}\,v^{a_v+R}\,e^{bT} = \text{const}.$$

Введем обозначение $a_p = a_v + R$, тогда

$$p^{a_v} v^{a_p} e^{bT} = \text{const}. \qquad (311)$$

Полученное таким образом уравнение адиабаты при переменных теплоемкостях включает три параметра состояния рабочего тела: p, v и T.

При постоянных теплоемкостях уравнение (311) преобразуется к виду (298). Действительно, в этом случае коэффициенты соответственно равны $a_v = c_v$, $b = 0$, $a_p = c_p$, поэтому после извлечения корня c_V-й степени уравнение получает вид (298).

Удельная работа, совершаемая рабочим телом в адиабатном процессе при переменных темплоемкостях, может быть подсчитана по соотношениям

$$dl = pdv = -du = -c_v dT$$

или

$$dl = -(a_v + bT)\, dT.$$

Интегрирование в пределах изменения температуры от T_1 до T_2 приводит к выражению

$$l = c_v \Big|_{T_1}^{T_2} (T_1 - T_2), \qquad (312)$$

где $c_v \Big|_{T_1}^{T_2} = a_v + (b/2)(T_1 + T_2)$.

Правая часть этого равенства представляет собой изменение внутренней энергии рабочего тела без теплообмена с внешней средой, чем и выражается основное содержание понятия адиабатного процесса: работа совершается за счет изменения внутренней энергии рабочего тела.

Если крайние значения температур процесса располагаются в пределах от нуля до нескольких сотен градусов, то допустимо принимать $c_V \approx a_v$ и тогда выражение (312) совпадает с (304).

§ 49. Политропный процесс

Наименование политропный процесс получил от сочетания двух греческих слов: «поли» — много и «тропос» — путь.

Если c удельная теплоемкость политропного процесса, то $dq = cdT$ и уравнение (39) преобразуем к виду

$$cdT = c_v\, dT + pdv \qquad (313)$$

или

$$(c - c_v)\, dT = pdv.$$

Из уравнения (296) следует, что $dT = (pdv + vdp)/R$.

Поэтому $\qquad (c - c_v)(pdv + vdp)/R - pdv = 0,$

или после некоторых преобразований

$$(c - c_p)\, pdv + (c - c_v)\, dvp = 0.$$

Деление обоих членов полученного уравнения на выражение $(c - c_v)\,pv$ и последующее интегрирование приводят его к виду

$$[(c - c_p)/(c - c_v)] \ln v + \ln p = \text{const},$$

откуда

$$pv^{\frac{c-c_p}{c-c_v}} = \text{const}. \tag{314}$$

Уравнение (314) и является уравнением политропы.

Обозначим показатель политропы n, т. е.

$$n = (c - c_p)/(c - c_v), \tag{315}$$

тогда уравнение (314) преобразуется к виду

$$pv^n = \text{const}. \tag{316}$$

Уравнение (316) показывает, что политропным является такой термодинамический процесс изменения параметров состояния рабочего тела, при котором в течение всего процесса показатель политропы n, могущий иметь любое значение в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, остается постоянным.

Политропный процесс при определенных условиях является обобщающим по отношению к предыдущим уже рассмотренным четырем процессам (изохорному, изобарному, изотермному и адиабатному). Действительно, уравнение (316) становится уравнением изохоры ($v = \text{const}$), если в уравнении $p^{1/n}\,v = \text{const}$ принять $n = \pm\infty$. При $n = 0$ уравнение (316) есть уравнение изобары ($p = \text{const}$); при $n = 1$ — изотермы и при $n = k = \text{const}$ — адиабаты.

Сравнение уравнений (298) и (316) дает возможность в соответствии с соотношениями (299), (301) и (302) для политропного процесса (при $k = n$) записать соотношения:

$$\frac{p_2}{p_1} = (v_1/v_2)^n\,;\; T_2/T_1 = (v_1/v_2)^{n-1};\; T_2/T_1 = (p_2/p_1)^{(n-1)/n}. \tag{317}$$

По аналогии с выражениями (305), (306), (308) и (309) для работы политропного процесса могут быть написаны формулы:

$$l = \frac{R}{n-1}(T_1 - T_2); \tag{318}$$

$$l = \frac{1}{n-1}(p_1 v_1 - p_2 v_2); \tag{319}$$

$$l = \frac{p_1 v_1}{n-1}[1 - (v_1/v_2)^{n-1}]; \tag{320}$$

$$l = \frac{p_1 v_1}{n-1}[1 - (p_2/p_1)^{(n-1)/n}]. \tag{321}$$

По аналогии с выражением (310) располагаемую удельную работу политропного процесса можно определить по формуле

$$l_0 = nl. \tag{322}$$

Формула (315) дает возможность определить удельную теплоемкость политропного процесса по соотношению

$$c = c_v (n - k)/(n - 1), \tag{323}$$

показывающему, что удельная теплоемкость идеального газа в каждом термодинамическом процессе имеет свое значение.

С помощью формулы (323) можно проследить за изменением удельной теплоемкости рабочего тела при политропном процессе в зависимости от показателя политропы n. График на рис. 26 показывает, что c в диапазоне изменения показателя политропы $1 < n < k$ оказывается отрицательной величиной. Это свидетельствует о том, что в таких процессах dq и dT имеют различные алгебраические знаки, т. е. при подводе теплоты к рабочему телу температура последнего снижается и при отводе теплоты — повышается.

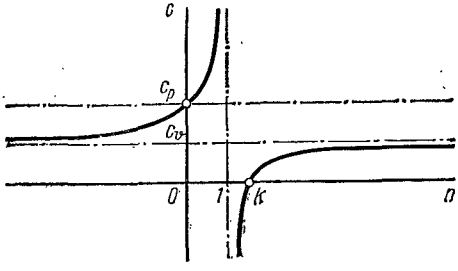

Рис. 26. Зависимость удельной теплоемкости от показателя политропы

Подстановка в формулу (323) значений n, соответствующих частным термодинамическим процессам, приводит к значениям удельных теплоемкостей этих процессов (табл. 2).

Таблица 2

Процесс	n	c	Процесс	n	c
Изохорный	$\pm\infty$	c_v	Адиабатный	k	0
Изобарный	0	c_p	Политропный	n	$c_v(n-k)/(n-1)$
Изотермный	1	∞			

Если удельная теплоемкость c политропного процесса известна, то теплота, подведенная к рабочему телу в этом процессе, может быть определена путем интегрирования выражения

$$dq = c dT. \tag{324}$$

Подстановка в это выражение соотношения (323) и последующее интегрирование приводят его к виду

$$q = c_v \frac{n-k}{n-1} (T_2 - T_1). \tag{325}$$

Вся теплота, подведенная к рабочему телу в политропном процессе, в общем случае расходуется на изменение внутренней энергии и свершение внешней работы.

Долю теплоты, расходуемой на изменение внутренней удельной энергии рабочего тела, можно представить в виде отношения

$$\varphi = du/dq = c_v dT/(c dT) = c_v/c.$$

С учетом соотношения (323)

$$\varphi = (n - 1)/(n - k). \qquad (326)$$

Зная коэффициент φ, можно определить долю теплоты, идущую в политропном процессе на изменение внутренней энергии рабочего тела:

$$du = \varphi dq,$$

или после интегрирования

$$\Delta u = \varphi q. \qquad (327)$$

Подстановка в выражение (327) формул (325) и (326) приводит его, как и следовало ожидать, к виду (280).

Изменение удельной энтальпии рабочего тела в политропном процессе при $c_p = \text{const}$ в интервале температур от T_1 до T_2 определяется по формуле

$$\Delta i = i_2 - i_1 = c_p (T_2 - T_1), \qquad (328)$$

справедливой для всех термодинамических процессов.

Доля теплоты, идущей на свершение внешней работы,

$$\psi_l = dl/dq = 1 - du/dq = 1 - (n - 1)/(n - k).$$

Следовательно,

$$\psi_l = (1 - k)/(n - k). \qquad (329)$$

Подставляя в формулы (326) и (329) значения показателя политропы n, можно определять доли теплоты, расходуемой на изменение внутренней энергии и свершение внешней работы, в рассмотренных выше термодинамических процессах (табл. 3).

Таблица 3

Процесс	φ	$\bar{\psi}_l$	Процесс	φ	$\bar{\psi}_l$
Изохорный	1	0	Адиабатный	—	—
Изобарный	$1/k$	$1-1/k$	Политропный	$(n-1)/(n-k)$	$(1-k)/(n-k)$
Изотермный	0	1			

Таким образом, политропному процессу может быть дано и другое определение, а именно: *политропным процессом является такой термодинамический процесс изменения параметров состояния рабочего тела, при котором в течение всего процесса во внутреннюю энергию превращается одна и та же доля подведенной от горячего источника теплоты и имеется вполне определенный закон распределения энергии не только для конечного процесса, но и для каждого бесконечно малого участка его.*

Однако определение это справедливо лишь тогда, когда зависимость удельной теплоемкости от температуры не учитывается, т. е. при $k = \text{const}$ и $n = \text{const}$. Если же $c_V = f(T)$, то в политропном процессе $\varphi \neq \text{const}$ и $\psi_l \neq \text{const}$. Следовательно, первое определение политропы, связанное с требованием $n = \text{const}$, в уравнении (316) является более общим.

Значение показателя политропы n определяет расположение и характер протекания политропного процесса на vp-диаграмме (рис. 27, *а*).

Если выбрать некоторую произвольную точку A и провести из нее все рассмотренные выше частные случаи термодинамических процессов, причем как в сторону расширения, так и в сторону сжатия, то все поле построенной таким образом диаграммы разделится на восемь областей, каждая из которых объединяет все располагающиеся в ее пределах термодинамические процессы общностью определенных свойств. Так, все процессы, исходящие из точки A и располагающиеся

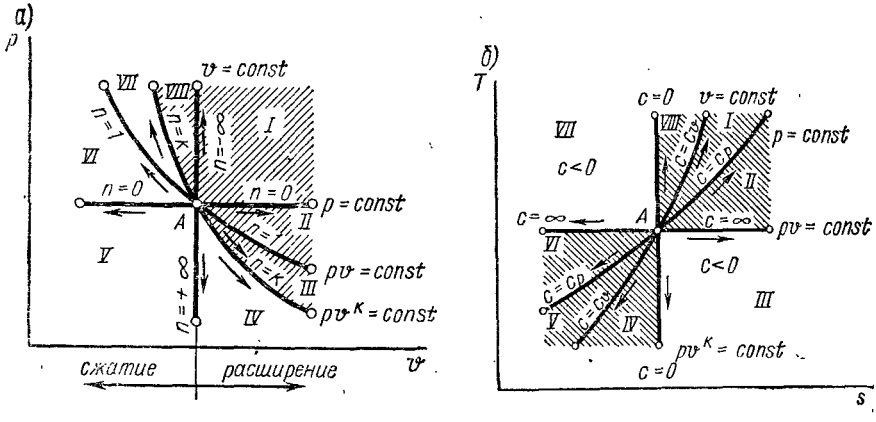

Рис. 27. Области возможных политропных процессов:
а — на vp-диаграмме; *б* — на sT-диаграмме

в областях V — VIII, имеют отрицательную работу, так как сопровождаются сжатием рабочего тела. Наоборот, процессы, начинающиеся в точке A и расположенные в областях I—IV, сопровождаются расширением рабочего тела и поэтому совершают положительную работу. Процессы, начинающиеся в точке A и располагающиеся в областях I—III и VIII (заштрихованные), протекают с подводом теплоты извне, а в областях IV — VII — с отводом теплоты. Изотерма ($n = 1$) делит все поле координатной плоскости на области, в пределах которых протекают термодинамические процессы с повышением температуры рабочего тела (области VII, VIII, I и II) и с понижением температуры рабочего тела (области III—VI). Особый интерес представляет область III, в пределах которой протекают процессы с подводом теплоты и с падением температуры рабочего тела. В пределах области VI температура рабочего тела в процессе растет, а теплота отводится.

Изменение удельной энтропии в политропном процессе можно определить по формулам (184), (187) и (189), интегрирование которых дает:

$$s_2 - s_1 = c_v \ln (T_2/T_1) + R \ln (v_2/v_1); \qquad (330)$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln (T_2/T_1) - R \ln (p_2/p_1); \qquad (331)$$

$$s_2 - s_1 = c_v \ln (p_2/p_1) + c_p \ln(v_2/v_1). \qquad (332)$$

Подставив выражение для удельной теплоемкости политропного процесса (323) в соотношение $ds = dq/T = c\,dT/T$, получим

$$ds = c_v \frac{n-k}{n-1} \frac{dT}{T}.$$

В результате интегрирования имеем уравнение политропного процесса в sT-координатах

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_v \frac{n-k}{n-1} \ln \frac{T_2}{T_1}, \qquad (333)$$

или с учетом выражений (315) и (317) в ином виде

$$s_2 - s_1 = c_v (n-k) \ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{c_v}{n} (n-k) \ln \frac{p_2}{p_1}. \qquad (334)$$

Известное значение показателя политропы n дает возможность с помощью формулы (333) построить на sT-диаграмме соответствующий политропный процесс. На рис. 27, *б* показаны те же термодинамические процессы, что и на рис. 27, *а*. Нумерация областей одинаковая.

Все термодинамические процессы, начинающиеся в точке A с увеличением энтропии, протекают с подводом теплоты извне. В областях, расположенных левее адиабаты, процессы, начинающиеся в точке A, протекают с уменьшением энтропии, т. е. с отводом теплоты от рабочего тела.

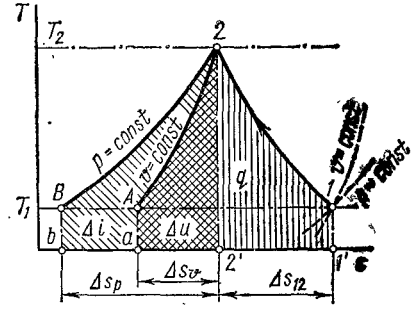

Рис. 28. К определению теплообмена рабочего тела с внешней средой, изменений удельной внутренней энергии, энтальпии и совершаемой работы в политропном процессе по sT-диаграмме

На рис. 27, *б* заштрихованы области, в пределах которых либо одновременно увеличивается температура ($dT > 0$) и подводится теплота ($dq > 0$) (области *VIII*, *I* и *II*), либо одновременно понижается температура ($dT < 0$) и отводится теплота ($dq < 0$) (области *IV*—*VI*). Соотношение (324) показывает, что теплоемкости термодинамических процессов, располагающихся в областях *VIII*, *I*, *II*, *IV*, *V* и *VI*, положительны, в то время как в областях *III* и *VII* — отрицательны.

Если политропный процесс *1-2* (рис. 28) с любым значением показателя политропы изображен на sT-диаграмме, то по ней могут быть определены Δu, Δi, q, l и l_0. Изменение внутренней удельной энергии Δu численно равно площади под кривой изохорного процесса, происходящего в том же интервале температур, что и политропный процесс *1-2*. При выбранном направлении процесса температура рабочего тела увеличивается, поэтому $\Delta u > 0$. Если пренебречь криволинейностью изохорного процесса, то

$$\Delta u = \Delta s_v (T_1 + T_2)/2. \qquad (335)$$

Изменение энтальпии рабочего тела в политропном процессе численно равно площади под кривой изобарного процесса, происходящего в том же интервале температур, что и политропный процесс *1-2*.

При тех же условиях

$$\Delta i = \Delta s_p\ (T_1 + T_2)/2. \qquad (336)$$

Так как $T_2 > T_1$, то $\Delta i > 0$.

Теплообмен q рабочего тела с внешней средой численно равен площади под процессом *1-2*. Если заменить кривую *1-2* прямой, то

$$q = \Delta s_{1\text{-}2}\ (T_1 + T_2)/2. \qquad (337)$$

Так как энтропия в выбранном политропном процессе уменьшается, то теплота от рабочего тела отводится, т. е. $q < 0$. В соответствии с уравнением (39) определим удельную работу, совершаемую рабочим телом в процессе *1-2*; $l = q - \Delta u$.

В политропном процессе *1-2* (рис. 28) $q < 0$, а $\Delta u > 0$, поэтому в соответствии с формулами (335) и (337) имеем

$$l = -(\Delta s_{1\text{-}2} + \Delta s_v)\ (T_1 + T_2)/2.$$

Следовательно, удельная работа, совершаемая рабочим телом в политропном процессе *1-2*, измеряется пл. *1' 12Aa*.

Уравнение первого закона термодинамики может быть представлено в виде выражения (48), интегрирование которого позволяет определить располагаемую удельную работу:

$$l_0 = q - \Delta i.$$

Так как в выбранном политропном процессе *1-2* $q < 0$, а $\Delta i > 0$, то располагаемая удельная работа выразится формулой

$$l_0 = -(\Delta s_{1\text{-}2} + \Delta s_p)\ (T_1 + T_2)/2$$

и численно равна пл. *1'12B*.

Таким образом, sT-диаграмма дает возможность достаточно просто исследовать выбранный политропный процесс.

Для определения показателя политропы n можно использовать несколько способов:

1. Известные параметры двух различных состояний данного политропного процесса (рис. 29, *а*) позволяют воспользоваться уравнением (316)

$$p_1 v_1^n = p_2 v_2^n.$$

После логарифмирования

$$\lg p_1 + n \lg v_1 = \lg p_2 + n \lg v_2$$

показатель политропы определяется в виде отношения:

$$n = \lg (p_1/p_2)\ /\lg (v_2/v_1). \qquad (338)$$

2. Площадью *a12b* под процессом *1-2* (рис. 29, *а*) определяется удельная работа l политропного процесса, а пл. *c12d* слева от процесса *1-2* дает располагаемую удельную работу l_0. Согласно формуле (322), имеем

$$n = l_0/l = \text{пл. } c12d/\text{пл. } a12b.$$

3. Политропа изображена в логарифмических координатах (рис. 29, *б*). Логарифмирование уравнения (316) $\lg p + n \lg v = \text{const}$ показывает, что в логарифмических координатах ($\lg v$, $\lg p$) политропа является наклонной прямой, определяемой уравнением

$$\lg p = \text{const} - n \lg v.$$

Из этого уравнения следует, что $n = \operatorname{tg} \alpha$,
где α — угол наклона политропы в логарифмических координатах. В частном случае для изотермы $\alpha = 45°$, для адиабаты (при $k = 1{,}4$) $\alpha = 54°28'$.

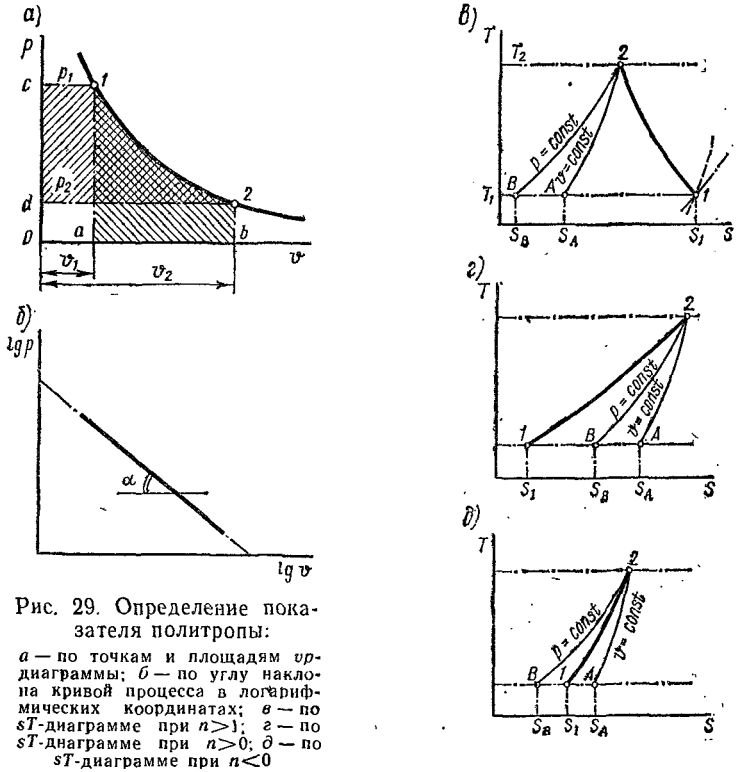

Рис. 29. Определение показателя политропы:

а — по точкам и площадям *vp*-диаграммы; *б* — по углу наклона кривой процесса в логарифмических координатах; *в* — по *sT*-диаграмме при $n>1$; *г* — по *sT*-диаграмме при $n>0$; *д* — по *sT*-диаграмме при $n<0$

4. Задан политропный процесс на *sT*-диаграмме. Расстояния по абсциссе между изобарами и изохорами в координатах *s*, *T* определяются формулами (293). Отношение этих формул применительно к графику на рис. 29, *в* дает

$$(s_1 - s_B)/(s_1 - s_A) = \ln (p_1/p_2)/\ln (v_2/v_1) = \lg (p_1/p_2)/\lg (v_2/v_1).$$

Сравнивая полученное выражение с (338), имеем

$$n = (s_1 - s_B)/(s_1 - s_A). \qquad (339)$$

Показатель политропы положителен, если точки *A* и *B* располагаются по одну сторону от точки *1*. Так, например, для политропы *1-2* (рис. 29, *в*) $n > 1$; для политропы *1-2* (рис. 29, *г*) $0 < n < 1$. Если точка *1* располагается между точками *A* и *B* (рис. 29, *д*), то $n < 0$.

Раздел третий

ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ К РЕАЛЬНЫМ РАБОЧИМ ТЕЛАМ

Глава IX
РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

§ 50. Качественные особенности реальных газов

Исследования свойств реальных газов в широком диапазоне термодинамических параметров показали, что свойства таких газов отклоняются от законов, справедливых для идеальных газов, тем значительнее, чем выше их плотность. При условиях, близких к нормальным, оксид углерода (IV), а затем кислород, воздух и азот наименее, а аргон, водород и гелий наиболее близки к свойствам идеального газа. Молекулы реальных газов в отличие от идеальных газов имеют определенные (конечные) размеры, и между ними существуют силы межмолекулярного взаимодействия. При определенных условиях эти силы могут приводить к ассоциации или диссоциации молекул, что существенно отражается на свойствах газа. При малых межмолекулярных расстояниях внутренние силы могут действовать как силы отталкивания и создавать внутреннее давление. При значительных расстояниях между молекулами действуют главным образом силы взаимного притяжения (рис. 30). В связи с этим значение произведения давления реального газа на его удельный объем pv при изменении давления и сохранении постоянства температуры, как правило, не остается постоянным. В случае уменьшения pv с ростом давления реальный газ оказывается более сжимаемым, чем идеальный газ, и, наоборот, при увеличении pv с ростом p реальный газ оказывается менее сжимаемым по сравнению с идеальным газом.

Результаты измерений показывают, что газы в некотором интервале температур обнаруживают оба эти отклонения от свойств идеального газа и кривые $\beta = pv/(RT) = f(p)$ имеют экстремум (рис. 31).

Параметр даже у гелия и водорода при определенных условиях существенно отличается от единицы, но по мере повышения температуры и уменьшения давления β приближается к единице.

Особенности поведения реальных газов можно проследить при сравнении изотерм реального и идеального газов в координатах p, v.

Так, в области малых значений удельного объема газа (точка a на рис. 32, a) изотерма идеального газа ($pv = \text{const}$) более полога, чем изотерма реального газа ($T = \text{const}$). Это связано с тем, что при большой плотности (мало v) молекулы реального газа, имеющие конечные

размеры, находятся друг от друга на небольших расстояниях и их влияние на сжимаемость становится существенным. Коэффициент изотермной сжимаемости газа (6) характеризуется тангенсом угла φ или ψ между касательной в данной точке изотермы и отрицательным направлением оси ординат. Так как φ-угол между осью p и касательной в точке a, проведенной к изотерме реального газа $T = \text{const}$, а ψ — угол между осью p и касательной в точке a, проведенной к изотерме идеального газа $pv = \text{const}$, то сжимаемость реального газа меньше сжимаемости идеального газа ($\operatorname{tg}\varphi < \operatorname{tg}\psi$).

В точке b, лежащей в области бо́льших значений удельного объема v, сжимаемость реального газа оказывается более высокой вследствие влияния сил взаимного притяжения между молекулами ($\operatorname{tg}\varphi > \operatorname{tg}\psi$).

Можно продолжить изотермы, проходящие через точку b в область малых удельных объемов, и найти точку c их пересечения.

Следовательно, при некотором давлении, большем, чем в точке b, и меньшем, чем в точке c, сжимаемости реального и идеального газов одинаковы. Если соответствующие состояния реального и идеального газов обозначить точками d и e, то касательные к изотермам в этих точках должны быть параллельны ($\operatorname{tg}\varphi = \operatorname{tg}\psi$).

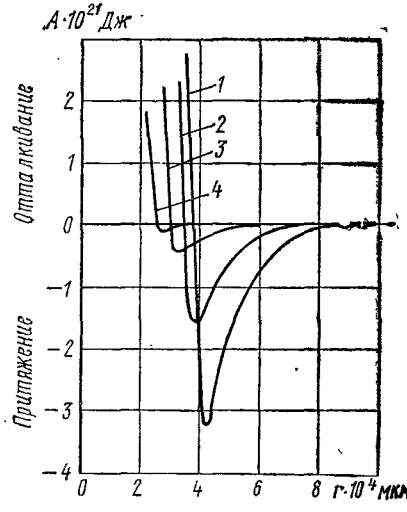

Рис. 30. Изменение энергии взаимодействия молекул некоторых газов в зависимости от расстояния между молекулами:
1 — CO; 2 — Ar; 3 — H_2; 4 — He

В области еще более высоких значений удельного объема и низких давлений изотермы реального газа имеют горизонтальный участок. Такова, например, изотерма $T = \text{const}$, проходящая через точку f. При этом точка g соответствует началу конденсации газа, в то время как в точке h газ полностью превращается в капельно-жидкое состояние. Изменение физического состояния вещества на участке gh происходит при условии $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ и характеризуется наличием как газообразной, так и жидкой фаз (область насыщения). Сравнивая изотерму реального газа с изотермой идеального газа $pv = \text{const}$, проходящей через ту же точку f, можно заметить, что сжимаемость реального газа или жидкости на участке fgh больше, а на участке hi меньше, чем у идеального газа. Из-за слабой сжимаемости для жидкостей характерно лишь незначительное уменьшение удельного объема при значительном повышении давления.

В области насыщения gh при соответствующем изменении параметров состояния происходит постепенное сжижение газа по мере уменьшения удельного объема v. Повышение температуры и давления приводит к

уменьшению участка сжижения, показанного на рис. 32, *б* в виде горизонтального отрезка прямой *gh*. Следовательно, по мере повышения температуры разница между плотностями жидкой и газовой фаз уменьшается. Кривая *KN* называется верхней пограничной кривой. Состояния газа, соответствующие точкам на этой кривой, называются сухим насыщенным паром. Кривая *KM*, на которой располагается точка *h*, называется нижней пограничной кривой. Она соответствует состояниям вещества, характер-

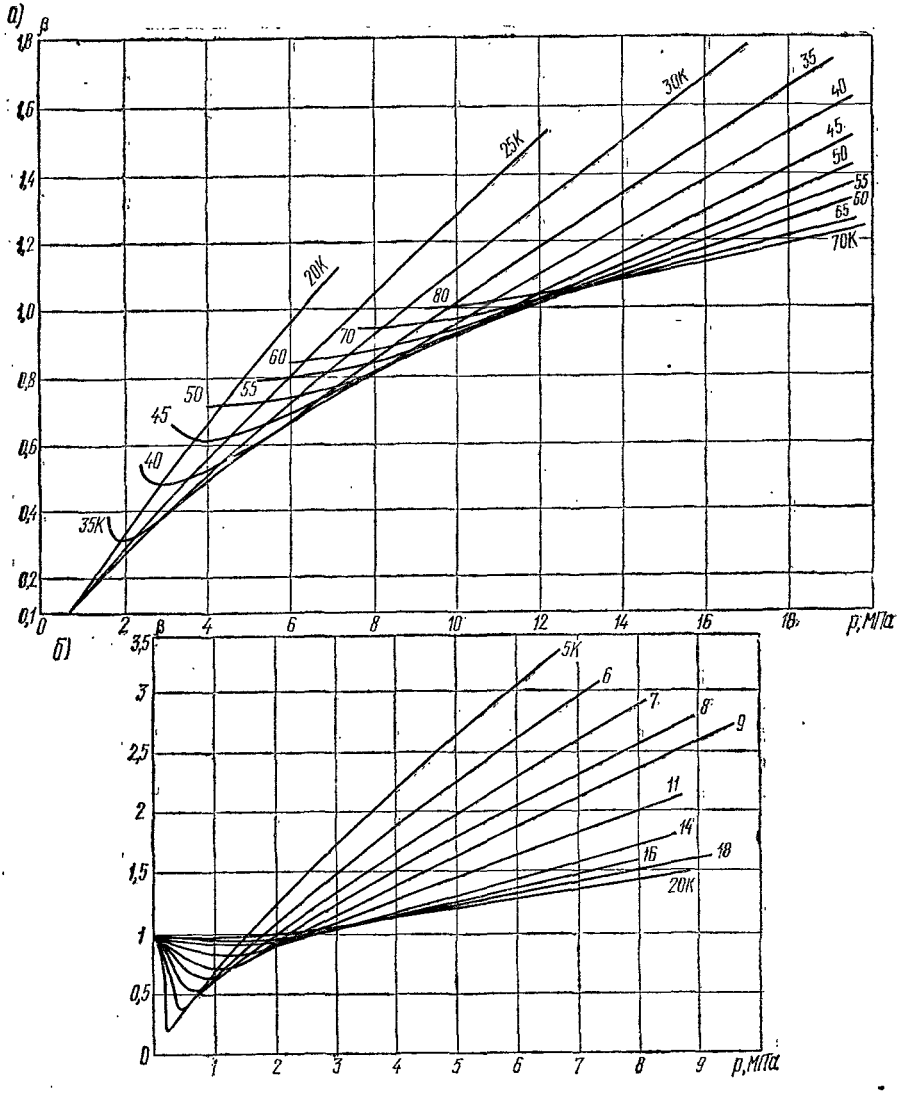

Рис. 31. Коэффициент сжимаемости реального газа;
а — H_2; *б* — He

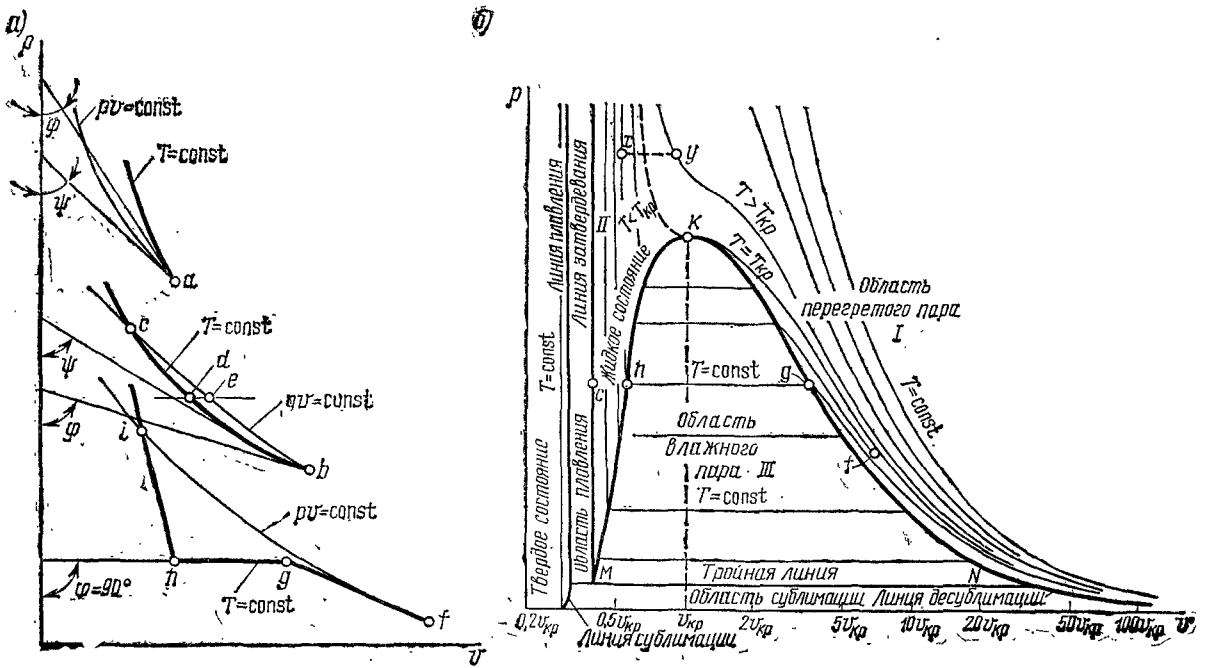

Рис. 32. Изотермы реального газа:

а — сопоставление с изотермами идеального газа; *б* — изотермы в области насыщения

ным для кипящей жидкости. Точка K, в которой исчезает различие между жидкой и газовой фазами, называется **критической точкой**. Состояние вещества при критическом давлении $p_{кр}$, критическом удельном объеме $v_{кр}$ и критической температуре $T_{кр}$ называется **критическим** (табл. 4).

Таблица 4

Вещество	Критические параметры		
	$T_{кр}$, К	$p_{кр}$, МПа	$\rho_{кр}$, кг/м³
Азот N_2	126	3,40	313
Аммиак NH_3	405	11,3	235
Водород H_2	33,2	1,29	30
Водяной пар H_2O	647	22,1	307
Гелий-4 He	5,20	0,229	69,3
Кислород O_2	154	5,05	435
Натрий Na	2570	35,0	—
Неон Ne	44,4	26,5	483
Оксид углерода CO (II)	133	3,49	301
Ртуть Hg (IV)	1763	151	—
Оксид углерода CO_2 (IV)	304	7,38	468
Этиловый спирт C_2H_5OH	516	6,38	276

Критическое давление и температура являются максимальными для области двухфазного состояния. В критической точке K удельная теплота парообразования r обращается в ноль. Это следует из уравнения (172) Клапейрона — Клаузиуса, так как в точке K $v' = v''$, а dp_s/dT не может быть бесконечно большой величиной.

Критическая изотерма, проходящая через точку K, имеет точку перегиба. При температурах выше критической изотермы не имеют горизонтальных касательных. Это означает, что при сверхкритических температурах осуществить сжижение газа невозможно. Только по мере увеличения температуры (больше критической) характер изотерм реального газа постепенно приближается к характеру изотерм идеального газа.

На vp-диаграмме (рис. 32, *б*) видны три характерные области. В гомогенной области *I* вещество находится в газообразном состоянии. Газ в состояниях, близких к верхней пограничной кривой KN, принято называть **перегретым паром**. В изотермном процессе, протекающем в области *I*, по мере повышения давления наблюдается монотонное уменьшение удельного объема вещества. Область *II* соответствует капельно-жидкому состоянию. Как в области *I*, так и в области *II* вещество находится в гомогенном однофазном состоянии и граница между этими областями в значительной мере условна. Эта граница, при $T = T_{кр}$ и $p > p_{кр}$ совпадающая с критической изотермой ($T_{кр}$ = const), на рис. 32, *б* показана пунктиром. В процессе испарения, соответствующем, например, линии x-y, происходит непрерывное накапливание качественных различий между жидкостью и паром. Если в точке x вещество обладает свойствами жидкости, то в

точке y появляются свойства газа. Здесь в отличие от процессов, протекающих при давлениях ниже критических, не наблюдается скачкообразного изменения физических свойств испаряющейся жидкости.

В гетерогенной (двухфазной) области *III* сухой насыщенный пар и кипящая жидкость находятся в термодинамическом равновесии. По мере приближения к верхней пограничной кривой содержание жидкости уменьшается, в то время как содержание сухого насыщенного пара возрастает Эту смесь кипящей жидкости и сухого насыщенного пара принято называть влажным паром.

Из изложенного следует, что любой реальный газ путем изотермного сжатия можно перевести в капельно-жидкое состояние. Однако это возможно лишь при температурах ниже критической.

Отношение $RT_{кр}/(p_{кр}v_{кр})$ реальных газов в несколько раз больше единицы. Это свидетельствует о том, что поведение реальных газов в критической точке существенно отклоняется от идеальных газов (для которых $RT/(pv) = 1$).

Отклонение свойств реальных газов от свойств идеальных газов становится особенно заметным на p, pv—диаграмме, представленной на рис. 33 В системе координат p, pv изотермы реальных газов (T = const) имеют минимум; изотермы идеальных газов (pv = const) изображаются отрезками горизонтальных прямых. На участке bd коэффициент сжимаемости реального газа β уменьшается, в то время как на участке dc возрастает В точке минимума d сжимаемость реального и идеального газов одинакова.

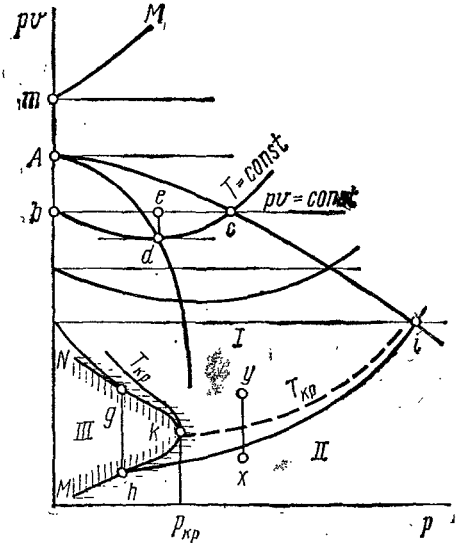

Рис. 33. p, pv-диаграмма реального газа

Кривая Ad, соединяющая точки минимума реальных изотерм, называется линией Бойля. Температура, соответствующая изотерме с точкой минимума A на оси ординат, называется температурой Бойля. Вблизи точки A реальный газ обладает всеми свойствами идеального газа. (В самой точке A $p = 0$, а удельный объем бесконечно велик) При температурах, больших температуры Бойля (изотермы mM), произведение pv увеличивается по мере роста p.

Показанная на рис. 33 p-pv-диаграмма, так же как и vp-диаграмма (рис. 32), является диаграммой состояния. Каждой точке на ней соответствуют три термодинамических параметра p, v и T.

О возможности существования реального вещества в различных агрегатных состояниях дают наглядное представление поверхность vpT (рис. 34, *а*) и ее проекция на плоскость Tp (рис. 34, *б*). Твердые

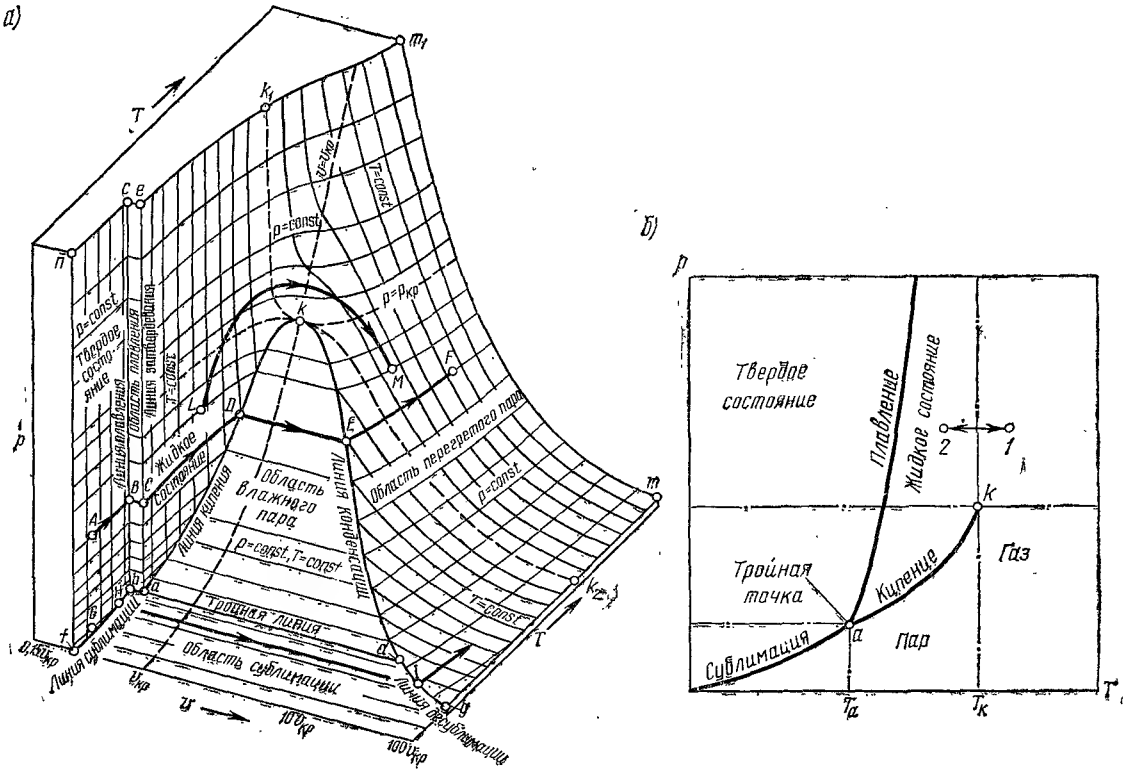

Рис. 34. Поверхность pvT реального вещества:

а — пространственная диаграмма; *б* — проекция поверхности на плоскость Tp

состояния соответствуют участку термодинамической поверхности $ncbf$, жидкие — участку k_1kae, а газообразные — участку k_1kdgmm_1. Кроме того, на термодинамической поверхности состояния можно выделить области, в которых одновременно существуют две фазы: akd — область кипения, $aecd$ — область плавления и $fdbg$ — область сублимации. В точке a, называемой тройной точкой, вещество может суще-

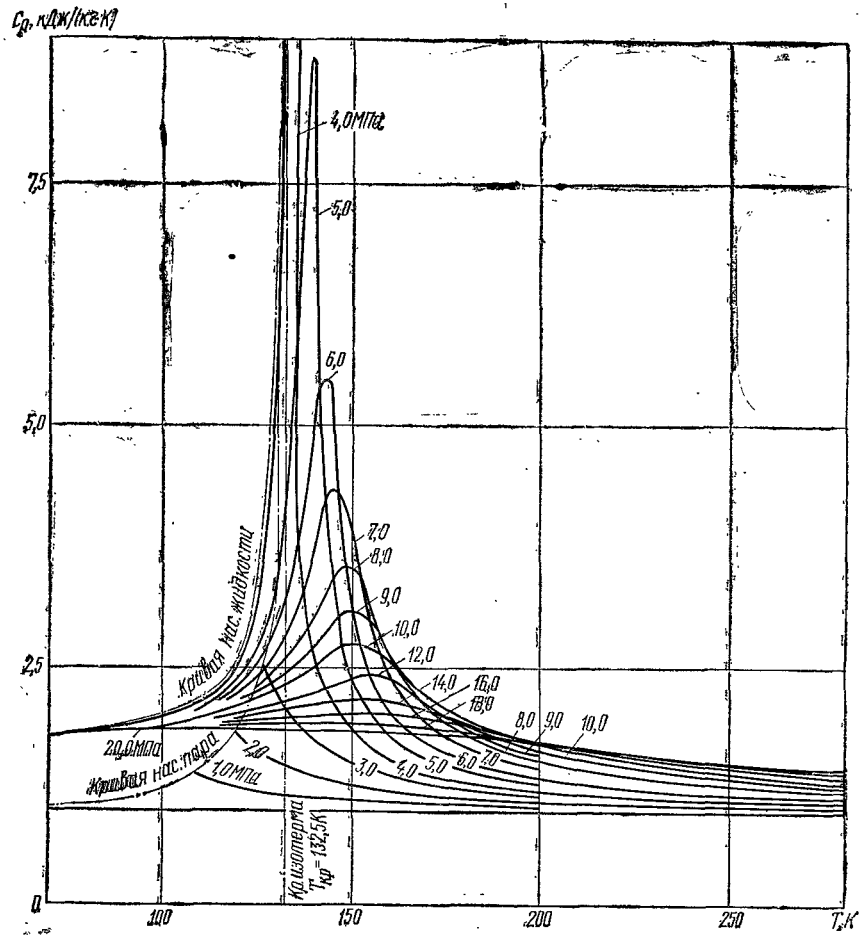

Рис. 35. Зависимость изобарной теплоемкости воздуха от температуры и давления

ствовать одновременно в трех агрегатных состояниях. Форма поверхности vpT отражает индивидуальные особенности данного вещества.

Об особенностях изменения основных термодинамических параметров реальных газов — водорода и гелия в области низких температур — можно судить по sT-диаграммам (см. приложения 1 и 2). Эти газы широко используются в технике низких температур.

Об отклонении свойств реальных газов от свойств идеальных газов можно судить и по их теплоемкостям. Если теплоемкости идеальных

газов зависят только от температуры, то теплоемкости реальных газов существенно зависят не только от температуры, но и от давления или объема. Так, например, по мере приближения к критической точке теплоемкость c_p некоторых веществ, например водяного пара, водорода и воздуха, начинает неограниченно возрастать, что объясняется большим расходом тепловой энергии на распад крупных молекулярных ассоциаций. О зависимости изобарной теплоемкости воздуха от температуры и давления можно судить по рис. 35.

§ 51. Уравнение состояния реальных газов в вириальной форме

Известно большое число попыток составления уравнений состояния реальных газов. Так, например, методами статистической физики было показано, что уравнению состояния реального газа в наиболее общей форме может быть придан вид

$$pv = RT\left(1 - \sum_{k=1}^{k=n} \frac{k}{k+1}\,\frac{\beta_k}{v^k}\right), \qquad (340)$$

где β_k — так называемые вириальные коэффициенты, зависящие от температуры рабочего тела ($k = 1, 2, 3, \ldots$).

В области высоких значений удельного объема (низкой плотности) можно ограничиться меньшим числом n членов ряда, входящего в формулу (340). В предельном случае при $v \to \infty$ уравнение (340) принимает вид уравнения (64). По мере уменьшения v (повышения плотности) число n членов ряда должно увеличиваться. Однако практическое использование уравнения (340) наталкивается на определенные трудности.

В общем случае для получения приемлемой точности число n членов ряда в уравнении (340) должно быть значительным. Кроме того, для вычисления коэффициентов β_k нужны экспериментальные данные. Во многих случаях трудности определения коэффициентов β_k настолько велики, что оказываются более приемлемыми таблицы и диаграммы, составленные непосредственно по экспериментальным данным. На основе таких данных нередко составляются эмпирические формулы и уравнения, которые при определенных условиях дают возможность ограничить количество экспериментов.

Для составления эмпирических уравнений состояния необходимо получить опытные данные, устанавливающие связь трех параметров состояния p, v и T, или выявить зависимости теплоемкости от температуры и давления. Можно также воспользоваться значениями скорости распространения звука в среде и др.

Так, например, если на основании экспериментальных исследований установлены зависимости удельной теплоемкости при постоянном давлении c_p и ее частной производной $(\partial c_p/\partial p)_T$ от p и T, то уравнение

состояния можно получить путем интегрирования по T дифференциального уравнения (137). Это даст

$$v = -\iint \frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_T \mathrm{d}T^2 + T\varphi_1(p) + \varphi_2(p). \qquad (341)$$

Если $p \to 0$ (или $v \to \infty$), то в соответствии с уравнениями (137), (180) и (64) $(\partial c_p/\partial p)_T = 0$, $(\partial v/\partial T)_p = R/p$, $v = RT/p$ и тогда $\varphi_1(p) = R/p$, $\varphi_2(p) = 0$. Это уравнение применимо только в области I (см. рис. 32, *б*).

Большой объем измерений, выполняемых в последнее время с целью получения данных о термодинамических свойствах веществ, свидетельствует о том, что основным источником надежной информации в этой области по-прежнему остается эксперимент. Для составления уравнений, пригодных для расчета таблиц термодинамических свойств, используют статистические методы обработки результатов измерений. Применение этих методов в общем случае связано с решением систем нелинейных алгебраических уравнений с большим числом неизвестных, поэтому значительные успехи в этом направлении были достигнуты с помощью ЭВМ

Единые уравнения состояния, описывающие термодинамические свойства веществ в жидком и газообразном состояниях, а также на линиях равновесия фаз, содержат от 40 до 60 коэффициентов, определяемых при обработке экспериментальной информации методами математической статистики, и используются для расчета таблиц. Сложность уравнений этого типа обусловлена различием механизма межмолекулярного взаимодействия в газах и жидкостях. В газах при высоких температурах и умеренных давлениях преобладают парные и тройные взаимодействия молекул, в то время как в жидкостях наблюдается коллективный характер взаимодействия молекул.

Например, единое уравнение состояния для расчета термодинамических свойств газообразного и жидкого азота, полученное в Московском энергетическом институте [18], имеет следующий вид:

$$pv = RT\left(1 + \sum_{i=1}^{i=r}\sum_{j=0}^{j=s_i} b_{ij}\frac{\rho^i}{T^j}\frac{T^j_{\text{кр}}}{\rho^i_{\text{кр}}}\right), \qquad (342)$$

где i и j — целые положительные числа, причем $r = 10$, а значение s_i определяется выбором i и может принимать значение $4 \div 8$. При определении значений коэффициентов b_{ij} (см. с. 138) использовался метод наименьших квадратов.

В простейшем случае процедура определения коэффициентов b_{ij} состоит в следующем. Если из эксперимента известны значения функций, выражающих зависимость, например, сжимаемости β от приведенной плотности $\rho_{\text{пр}}$ при данной приведенной температуре $T_{\text{пр}}$, то задача определения неизвестных постоянных $b_1, b_2, \ldots, b_r$ в выражении

$$\beta = b_1\rho_{\text{пр}} + b_2\rho^2_{\text{пр}} + \ldots + b_r\rho^r_{\text{пр}}$$

решается в следующем порядке. Для определения $b_1, b_2, \ldots, b_r$ составляется система условных уравнений

$$\varphi_k(b_1, b_2, \ldots, b_r) - \beta_k = 0 \quad (k = 1, 2, \ldots, m).$$

Если эти уравнения линейны относительно b_i, то такая система имеет следующий вид:

$$(\rho_{пр_1} b_1 + \rho^2_{пр_1} b_2 + \ldots + \rho^r_{пр_1} b_r) - \beta_1 = 0;$$

$$(\rho_{пр_2} b_1 + \rho^2_{пр_2} b_2 + \ldots + \rho^r_{пр_2} b_r) - \beta_2 = 0;$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$(\rho_{пр_m} b_1 + \rho^2_{пр_m} b_2 + \ldots + \rho^r_{пр_m} b_r) - \beta_m = 0,$$

причем $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_m$, соответствующие каждому из значений $\rho_{пр_1}, \rho_{пр_2}, \ldots, \rho_{пр_m}$, берутся из экспериментальных данных.

Если ошибки в определении величин $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_m$ имеют нормальный закон распределения, то для наиболее вероятной системы значений неизвестных сумма квадратов отклонений $\varepsilon_k = \varphi_k - \beta_k$ должна быть наименьшей.

Требование минимума суммы квадратов отклонений приводит к системе линейных уравнений, решение которых дает возможность определить значения неизвестных величин $b_1, b_2, \ldots, b_r$.

При составлении уравнений состояния типа (342) процедура определения постоянных b_{ij} принципиально сохраняется.

По экспериментальным значениям сжимаемости в пространстве переменных β, $\rho_{пр}$, $T_{пр}$ строится совокупность поверхностей $\beta = \beta(\rho_{пр}, T_{пр}, b_1, b_2, \ldots, b_r)$, причем каждой из таких поверхностей соответствует свое уравнение состояния.

Окончательные значения постоянных b_{ij} в едином уравнении состояния определяются усреднением соответствующих постоянных по всей совокупности уравнений состояния.

Полученное таким образом уравнение (342) удовлетворяет соотношению (172) и надежно отображает экспериментальные данные по азоту в интервале температур 63,1 — 1500 К и давлений 0,01 — 100 МПа. При расчете коэффициентов b_{ij} использованы экспериментальные значения p, v, T, полученные различными авторами:

$b_{10} = 0{,}3975526 \cdot 10^0$
$b_{11} = -0{,}2705628 \cdot 10^0$
$b_{12} = -0{,}2956163 \cdot 10^1$
$b_{13} = 0{,}3066081 \cdot 10^1$
$b_{14} = -0{,}1877000 \cdot 10^1$
$b_{15} = 0{,}7416446 \cdot 10^0$
$b_{16} = -0{,}3944179 \cdot 10^0$
$b_{17} = 0{,}1301370 \cdot 10^0$
$b_{20} = 0{,}1855514 \cdot 10^0$
$b_{21} = -0{,}1251586 \cdot 10^0$
$b_{22} = 0{,}5964582 \cdot 10^0$
$b_{23} = 0{,}1284639 \cdot 10^0$
$b_{24} = -0{,}2557264 \cdot 10^1$
$b_{25} = 0{,}2063303 \cdot 10^1$
$b_{26} = -0{,}8252342 \cdot 10^0$
$b_{30} = -0{,}2011402 \cdot 10^0$
$b_{31} = 0{,}2126380 \cdot 10^0$
$b_{32} = -0{,}8113148 \cdot 10^0$
$b_{33} = -0{,}1120779 \cdot 10^1$
$b_{34} = 0{,}3545519 \cdot 10^0$

$b_{35} = 0{,}4458802 \cdot 10^0$
$b_{36} = 0{,}1533152 \cdot 10^0$
$b_{40} = 0{,}4390253 \cdot 10^0$
$b_{41} = -0{,}2435610 \cdot 10^0$
$b_{42} = 0{,}6355942 \cdot 10^0$
$b_{43} = 0{,}2230845 \cdot 10^1$
$b_{44} = -0{,}1020368 \cdot 10^1$
$b_{45} = 0{,}4268765 \cdot 10^{-1}$
$b_{50} = -0{,}2895013 \cdot 10^0$
$b_{51} = 0{,}6526003 \cdot 10^{-1}$
$b_{52} = -0{,}1179467 \cdot 10^1$
$b_{53} = -0{,}4640865 \cdot 10^0$
$b_{54} = -0{,}1429483 \cdot 10^0$
$b_{55} = -0{,}6222610 \cdot 10^{-1}$
$b_{60} = 0{,}2412197 \cdot 10^{-1}$
$b_{61} = 0{,}4203559 \cdot 10^0$
$b_{62} = 0{,}3041304 \cdot 10^0$
$b_{63} = 0{,}9062116 \cdot 10^{-1}$
$b_{64} = 0{,}1011631 \cdot 10^0$

$b_{65} = -0{,}1738905 \cdot 10^{-2}$
$b_{70} = 0{,}1978643 \cdot 10^{-1}$
$b_{71} = -0{,}2167125 \cdot 10^0$
$b_{72} = -0{,}1345965 \cdot 10^{-1}$
$b_{73} = 0{,}6390886 \cdot 10^{-1}$
$b_{74} = 0{,}1649284 \cdot 10^{-1}$
$b_{80} = 0{,}5228906 \cdot 10^{-2}$
$b_{81} = 0{,}7813518 \cdot 10^{-2}$
$b_{82} = 0{,}1870709 \cdot 10^{-3}$
$b_{83} = -0{,}4644895 \cdot 10^{-1}$
$b_{84} = -0{,}2800780 \cdot 10^{-2}$
$b_{90} = -0{,}5215002 \cdot 10^{-2}$
$b_{91} = 0{,}1394557 \cdot 10^{-1}$
$b_{92} = 0{,}1889096 \cdot 10^{-2}$
$b_{93} = 0{,}3741580 \cdot 10^{-2}$
$b_{10,0} = 0{,}7925797 \cdot 10^{-3}$
$b_{10,1} = -0{,}2349711 \cdot 10^{-2}$
$b_{10,2} = -0{,}2509582 \cdot 10^{-3}$
$b_{10,3} = 0{,}4146276 \cdot 10^{-3}$

Статистические методы обработки опытных данных при составлении уравнений типа (342) позволяют использовать не только p, v, T, но и теплоемкости, энтальпию, энтропию, теплоту испарения и другие свойства исследуемого рабочего тела.

§ 52. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Состояние реального газа качественно характеризует уравнение

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT, \tag{343}$$

известное под названием уравнения Ван-дер-Ваальса. Его можно получить из общего уравнения (340), если пренебречь членами $1/v^k$ при $k > 1$. В уравнении (343) величины a и b — постоянные для данного газа.

Член a/v^2 характеризует внутреннее давление газа или жидкости, появляющееся вследствие наличия сил сцепления между молекулами, а величина b учитывает уменьшение объема, в котором движутся молекулы реального газа, за счет объема самих молекул и объема промежутков между молекулами при их плотной упаковке.

Уравнение Ван-дер-Ваальса может быть представлено в виде

$$v^3 - (b + RT/p)v^2 + (a/p)v - ab/p = 0. \tag{344}$$

Если обозначить через v_f, v_d и v_b возможные три корня этого уравнения, то уравнение (344) можно записать в следующей форме:

$$(v - v_f)(v - v_d)(v - v_b) = 0. \tag{345}$$

Три действительных корня имеют место при сравнительно низких температурах ($T < T_{кр}$), а один действительный и два комплексных корня — при температурах $T > T_{кр}$.

Изотермы, соответствующие этому уравнению, показаны на vp-диаграмме (рис. 36, *а*). Точки, соответствующие корням v_f, v_d, v_b уравнения (345), найдены при давлении p_f и некоторой температуре T. В критической точке K корни оказываются действительными и равны между собой.

На изотерме *abcdefg* нанесены характерные точки. В окрестности точки *a* вещество обладает свойствами газа (перегретого пара), в то время как в точке *g* — капельной жидкости.

Если при $T > T_{кр}$ изотермы, построенные по уравнению (343), качественно соответствуют изотермам реального газа, то докритические изотермы при $T < T_{кр}$ вместо горизонтального участка *bf*, соответствующего реальному газу, имеют волнообразный участок *bcdef*.

Точки *b* и *f*, через которые проходят пограничные кривые, могут быть определены при сопоставлении реальной изотермы и изотермы Ван-дер-Ваальса при одном и том же значении температуры. Из них можно составить круговой замкнутый процесс *b-c-b-e-f-d-b*, который можно было бы обратимо провести при наличии лишь одного источника теплоты с температурой, равной температуре на изотермах. В этом случае можно получить работу, характеризуемую суммой площадок внутри кругового процесса, ибо алгебраические знаки работ, измеряе-

мых полученными таким образом площадками, разные. Однако получить работу при одном источнике теплоты невозможно. Это противоречит второму закону термодинамики. Вследствие этого горизонтальная (реальная) изотерма должна быть выбрана таким образом, чтобы результирующая работа оказалась равной нулю (пл. *bcdb* = пл. *defd*); это требование определяет расположение на изотермах точек *b* и *f* пограничных кривых. Выбор нескольких изотерм обеспечивает построение пограничных кривых.

По линии *bc* процесс может идти лишь при отсутствии в газе центров конденсации (пылинок, капелек тумана или ионов). На линии *bc* газ

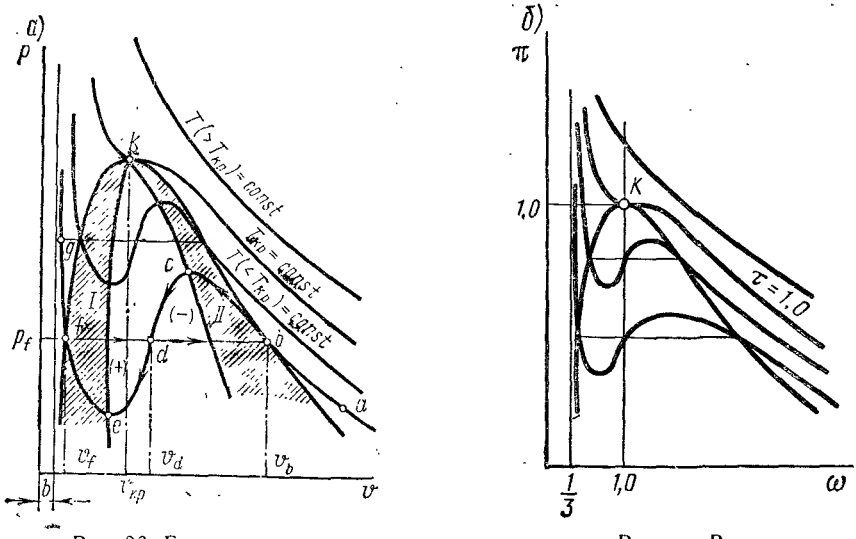

Рис. 36. Геометрическая интерпретация уравнения Ван-дер-Ваальса

находится в относительно устойчивом (метастабильном) состоянии, которое называется пересыщенным паром. Участок *fe* соответствует метастабильному состоянию жидкости (перегретая жидкость). Области метастабильных состояний *I* и *II* на рис. 36, *а* заштрихованы. Участок *cde* соответствует состояниям, в действительности не реализуемым, так как на этом участке $(\partial p/\partial v)_T > 0$. На участках *ab* и *fg* экспериментальная изотерма качественно согласуется с изотермой Ван-дер-Ваальса.

Постоянные *a* и *b* в уравнении (343) вычисляются с помощью уравнения (345), написанного для условий критической точки *k*, когда все три корня равны между собой ($v_f = v_d = v_b = v_{кр}$). В этом случае уравнение (345) получит вид $(v - v_{кр})^3 = 0$ или

$$v^3 - 3v^2 v_{кр} + 3vv_{кр}^2 - v_{кр}^3 = 0. \qquad (346)$$

Для условий критической точки может быть написано уравнение (344):

$$v^3 - (b + RT_{кр}/p_{кр})v^2 + (a/p_{кр})v - ab/p_{кр} = 0. \qquad (347)$$

Уравнения (346) и (347) тождественны, поэтому

$$3v_{кр} = b + RT_{кр}/p_{кр},\ 3v_{кр}^2 = a/p_{кр};\quad v_{кр}^3 = ab/p_{кр}.$$

Полученные соотношения дают возможность определить значения a, b и R через критические параметры:

$$a = 3v_{кр}^2 p_{кр},\ b = v_{кр}/3,\ R = 8v_{кр}\, p_{кр}/(3T_{кр}). \qquad (348)$$

Подстановка этих выражений в уравнение (343) дает возможность привести его к безразмерной форме

$$(\pi + 3/\varphi^2)(3\varphi - 1) = 8\tau, \qquad (349)$$

где $\pi = p/p_{кр}$, $\varphi = v/v_{кр}$, $\tau = T/T_{кр}$ — безразмерные переменные, называемые приведенными параметрами (рис. 36, *б*).

Если разные газы имеют одинаковые π, φ и τ, то их состояния называются соответственными. Так как уравнение (349) не содержит каких-либо констант, связанных с индивидуальными свойствами вещества, то можно сделать предположение о том, что все газы в соответственных состояниях ведут себя одинаковым образом. Закон соответственных состояний приближенно справедлив для ряда веществ, в том числе и таких, поведение которых заметно отклоняется от уравнения (343). Пользуясь этим подобием свойств, можно оценить свойства какого-либо газа по известным свойствам другого.

По правилу Гульдберга и Гюи, *отношение температуры кипения при атмосферном давлении к критической температуре одинаково для всех веществ и равно* $\approx 0{,}6$.

Это правило и некоторые другие, основанные на подобии свойств, в действительности выполняются приближенно и могут быть отнесены лишь к определенным группам близких по свойствам веществ. Так, например, отношение $RT_{кр}/(p_{кр}v_{кр})$ по Ван-дер-Ваальсу составляет 2,67. Экспериментально полученные для некоторых веществ значения этого отношения находится в пределах 3,2—5.

Уравнение Ван-дер-Ваальса дает количественное представление о поведении газов, плотность которых не очень велика, и лишь качественное представление о конденсации и критическом состоянии вещества. Поэтому этим уравнением нельзя пользоваться для количественной оценки явлений, протекающих в газе с высокой плотностью.

Большинство других существующих уравнений состояния применимы лишь в узком интервале переменных либо имеют значительно более сложный вид. В связи с этим в инженерной практике широкое распространение получили различные таблицы и диаграммы.

Глава X
ПАРЫ

§ 53. Получение пара

В современной технике широко применяются в качестве рабочих тел пары различных веществ. Так, например, рабочим телом в паровых турбинах служит, как правило, водяной пар.

Кипение (получение пара) используется также в первичных контурах атомных электростанций, в холодильной и криогенной технике; испарительное охлаждение применяется в доменных печах и т. д.

Пар может быть получен не только в результате кипения, но и путем непосредственного перехода вещества из твердого в газообразное состояние (сублимация). Если в объеме, занимаемом жидкостью, быстро сбросить давление ниже некоторого значения (осуществить декомпрессию), то парообразование начнется в объеме жидкости, причем при определенных условиях этот процесс имеет взрывообразный характер. Однако наиболее часто в технике используется процесс кипения — получения пара из жидкости при постоянном давлении.

Если подводить теплоту к жидкости начиная с состояния в точке *a* (см. рис. 32, *б*) при некотором постоянном давлении, то температура ее будет расти, а объем — несколько увеличиваться. По достижении состояния, характеризуемого точкой *h*, свойства жидкости при продолжении подвода теплоты меняются иначе. При постоянном давлении температура, соответствующая точке *h*, остается постоянной, а объем увеличивается, но не за счет равномерного увеличения всего объема жидкости (как на участке *ch*), а за счет перехода части жидкости в пар. Температура T_h в точке *h* называется температурой насыщения, а соответствующее ей давление — давлением насыщения. Точка *h* и соответствует началу процесса кипения. Кипение характеризуется парообразованием в объеме жидкости в отличие от испарения, которое происходит лишь со свободной поверхности жидкости при условии, что парциальное давление пара над жидкостью меньше давления насыщения. По мере подвода теплоты все большее количество жидкости будет переходить в пар и парообразование закончится в точке *g*.

Таким образом, процесс *h*-*g* в координатах *v*, *p* изображается изобарой (p = const), одновременно являющейся изотермой (T = const). Но температура возникающей фазы постоянна — это значит, что при кипении жидкость перегрета, т. е. температура жидкости выше температуры насыщения, а при конденсации пар переохлажден, так как температура пара должна быть ниже температуры насыщения.

Опыт показывает, что при более высоком давлении (выше p_h) процесс кипения начинается при большем, чем v_h, объеме, а заканчивается при меньшем, чем v_g. Разница между объемами, соответствующими началу и концу процесса кипения, определяется индивидуальными свойствами вещества.

По мере приближения к критическому значению температуры $T_{кр}$ пограничные кривые, на которых располагаются точки *h* и *g*, постепенно сближаются и при $T = T_{кр}$ сливаются в критической точке *K*.

Нижняя пограничная кривая является предельной для существования пара. Правее верхней пограничной кривой все вещество, участвующее в процессе, находится в парообразном состоянии. Необходимо при этом иметь в виду, что газ — это всегда пар, но пар — это газ, состояние которого характеризуется близостью к верхней пограничной кривой.

В дальнейшем параметры состояния, относящиеся к нижней пограничной кривой, снабжаются одним штрихом (например, p', v' и т. д.), за относящиеся к верхней пограничной кривой — двумя штрихами (p'', v'' и т. д.). Линия, проведенная по точкам c, называется линией затвердевания. Правее этой линии твердая фаза существовать не может.

Линия парообразования h-g в координатах T, p представляется точками (см. рис. 34, *б*), геометрическое место которых называется кривой упругости и описывается дифференциальным уравнением Клапейрона—Клаузиуса. Одновременное существование жидкой, твердой и газообразной фаз в Tp-диаграмме определяется состоянием вещества в тройной точке a.

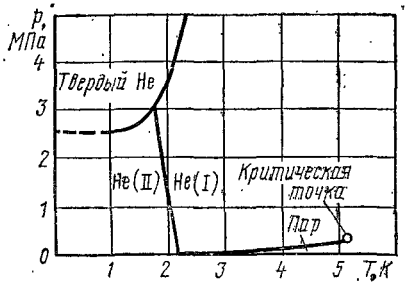

Рис. 37. Tp-диаграмма для гелия

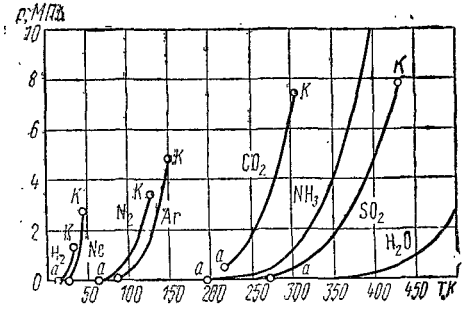

Рис. 38. Кривые упругости различных веществ:

а — тройная точка; *К* — критическая точка

Температура в кельвинах (К), соответствующая тройной точке для некоторых веществ:

Азот	63,15	Дейтерий	18,73
Вода	273,16	Кислород	54,36
Водород	13,95	Неон	24,57

Гелий является единственным веществом, не имеющим тройной точки (рис. 37).

Форма и протяженность кривой упругости отражают физические особенности вещества (рис. 38). Если параметры состояния превышают критические, то поверхность раздела фаз прекращает свое существование.

Процесс парообразования весьма существенно отличается от обычного процесса изменения состояния. Если при обычном изменении состояния свойства вещества меняются постепенно, то при фазовом превращении малое количество подведенной (или отведенной) теплоты dq меняет свойства только малой части dm имеющегося вещества, причем эти свойства меняются не монотонно, а скачком. Так, $\Delta v = v'' - v'$ — скачок удельного объема, $\Delta s = s'' - s'$ — скачок удельной энтропии и т. д. Скачок удельного объема хорошо виден в vp-диаграмме (см. рис. 32, *б*), скачок удельной энтропии — в sT-диаграмме (рис. 39, *а*, *б*).

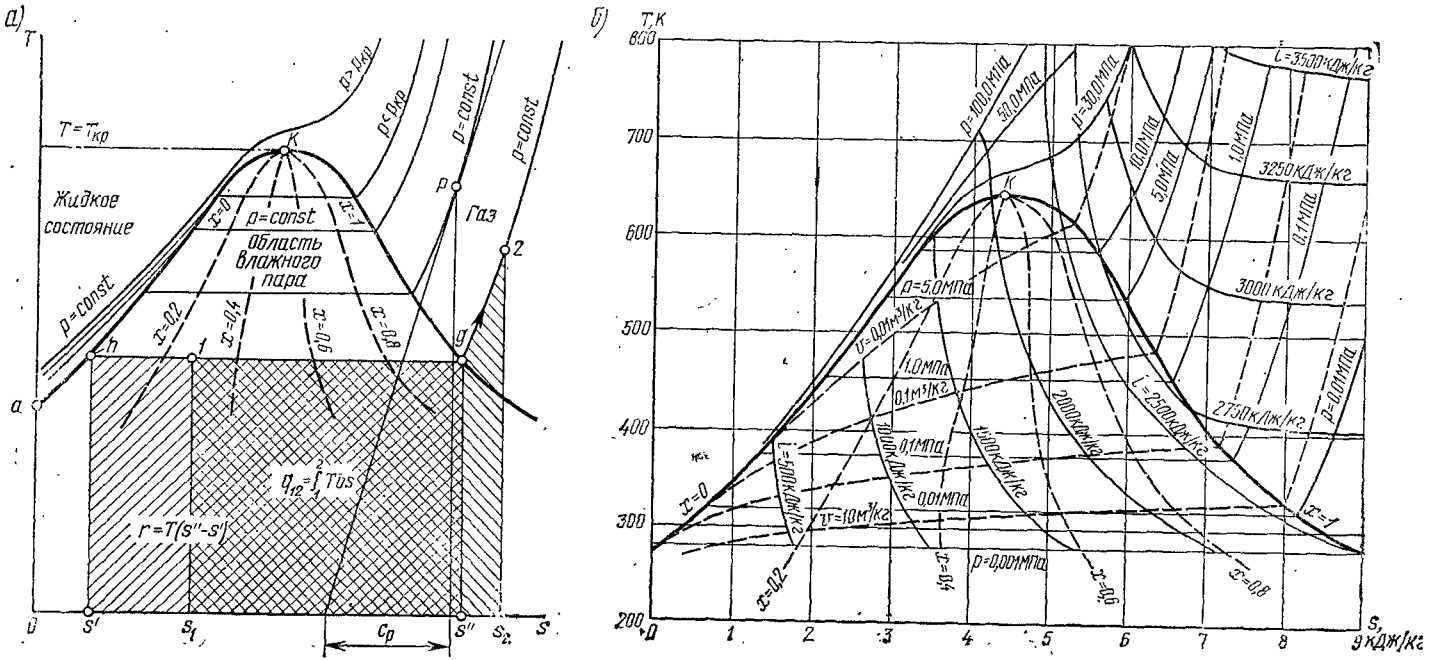

Рис. 39. sT-диаграмма реального вещества с изобарами:
а — общий вид; *б* — воды и водяного пара

Процесс парообразования в этих координатах также представляется горизонтальной линией hg (одновременно постоянны T и p). Область двухфазного состояния (влажного пара) расположена ниже $T = T_{кр}$. Точка a пересечения нижней пограничной кривой с осью ординат соответствует параметрам тройной точки. Принято считать, что в этой точке $s = 0$ и $i = 0$. В жидкой фазе нижняя пограничная кривая идет круче, чем изобара, так как термическая расширяемость жидкости невелика, изобары в жидкости при малых и умеренных давлениях почти совпадают с нижней пограничной кривой.

Площадь под изотермой hg (рис. 39, a) представляет собой удельную теплоту парообразования

$$r = T_h (s'' - s'), \tag{350}$$

входящую в уравнение (172). Здесь и далее $T_h = T_н$ ($T_н$ — температура насыщения). Подкасательная к изобаре определяет удельную теплоемкость при постоянном давлении c_p.

Действительно, из прямоугольного треугольника на рис. 39, a

$$T/c_p = \mathrm{d}T/\mathrm{d}s,$$

откуда

$$q = c_p \mathrm{d}T = T\mathrm{d}s.$$

По sT-диаграмме в виде площади могут быть определены изменения внутренней удельной энергии и удельной энтальпии.

§ 54. Термодинамические свойства поверхности раздела фаз

Каждое вещество может находиться в трех фазах: газообразной, жидкой и твердой. Разделяются фазы одна от другой под действием поверхностного натяжения и гравитационных сил. Поверхностное натяжение разделяет жидкую и газообразную фазы; под влиянием гравитационной силы жидкая фаза из-за большей плотности опускается вниз.

Фазы могут сосуществовать вместе и при определенных физических условиях переходить друг в друга—взаимопревращаться. Агрегатное превращение — всегда фазовое превращение.

Межмолекулярные силы, существенно зависящие от расстояния между молекулами, сильнее проявляются в жидком состоянии вещества и значительно слабее — в газообразном. Для частицы, находящейся в объеме жидкости, результирующая сила межмолекулярного взаимодействия равна нулю. Но при выходе частицы на поверхность равновесие сил нарушается, так как со стороны газа на молекулы почти нет воздействия. Следовательно, на частицу, находящуюся на поверхности, действует результирующая сила, направленная по нормали к поверхности внутрь жидкости. Под действием этой силы любая молекула стремится уйти с поверхности внутрь жидкости. Это «внутреннее» давление, называемое когезией, чрезвычайно велико (при $p = 101{,}325$ кПа и $T = 373$ К внутреннее давление воды составляет

примерно 580 МПа), поэтому внешнее давление мало «ощущается» жидкостью, в связи с чем создается впечатление о ее несжимаемости.

Поверхностный слой толщиной в несколько молекул составляет поверхностную фазу жидкости, основное свойство которой заключается в том, что она стремится отдавать свои молекулы объему жидкости. Поэтому равновесным состоянием поверхностной фазы будет такое, при котором число молекул, находящихся в ней, минимально.

Любые изменения термодинамической системы, приводящие к изменению объема, должны сопровождаться работой, пропорциональной изменению объема. Одновременно с изменением объема изменяется площадь Ω поверхности раздела фаз на $d\Omega$, что также связано с работой. Для оценки поверхностных явлений целесообразно использовать одну из характеристических функций. Возможность термического равновесия между фазами определяется условием одинаковости температуры (T = idem). Так как у характеристических функций—внутренней энергии и энтальпии — основным фиксированным параметром является энтропия, а не температура, следует использовать свободную энергию или свободную энтальпию.

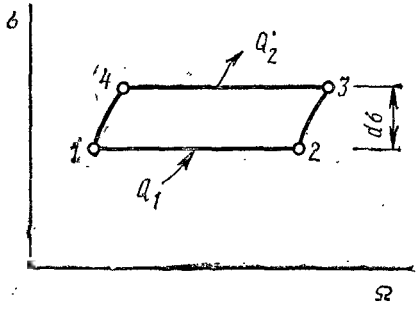

Рис. 40. Цикл на поверхности раздела фаз

Если учесть соотношения (44) и (50), то выражение (52) можно представить в виде суммы:

$$G = F + pV. \tag{351}$$

Объем поверхности раздела мал и может быть принят равным нулю. Поэтому $G \approx F$ и, следовательно, для анализа поверхностных явлений можно использовать свободную энергию F. Далее принимается: $F'(V', T)$ — свободная энергия жидкости; $F''(V'', T)$ — свободная энергия пара и $F'''(\Omega, T)$ — свободная энергия поверхностной фазы.

В соответствии с формулой (106) элементарное изменение свободной энергии поверхностной фазы

$$dF''' = (\partial F'''/\partial\Omega)_T\, d\Omega + (\partial F'''/\partial T)_\Omega dT, \tag{352}$$

или в условиях постоянства температуры

$$dF''' = (\partial F'''/\partial\Omega)d\Omega = \sigma d\Omega. \tag{353}$$

Поверхностное натяжение $\sigma = (\partial F'''/\partial\Omega)_T$ является физической константой вещества. Из опыта известно, что σ не зависит от Ω и определяется только значением температуры.

Для определения зависимости $\sigma = \sigma(T)$ процессы, происходящие на поверхности раздела фаз, необходимо представить в виде обратимого цикла (рис. 40). В этом цикле Ω — поверхность пленки, σ — поверхностное натяжение.

Процесс *1-2* является изотермным растяжением пленки. Постоянство температуры обеспечивает постоянство поверхностного натяжения. Опыт показывает, что увеличение площади поверхности жидкой пленки ведет к ее охлаждению. Поэтому для удовлетворения условия $T = \text{const}$ в процессе *1-2* к пленке необходимо подвести теплоту в количестве Q_1. По достижении состояния, характеризуемого точкой *2*, растяжение пленки продолжается до состояния *3*, но в адиабатных условиях. В результате этого температура пленки понизится на dT, а поверхностное натяжение возрастет на $d\sigma$. Затем пленка сокращается при постоянной температуре $T - dT$. Для обеспечения изотермных условий в процессе *3-4* от пленки необходимо отводить теплоту в количестве Q_2. Цикл завершается адиабатным сокращением поверхности пленки в процесс *4-1*.

Работу такого цикла можно определить — это пл. *1234*, равная $(\Omega_2 - \Omega_1)d\sigma$, а выражению (68) придать вид $-(\Omega_2 - \Omega_1)d\sigma/Q_1 = dT/T$ или $d\sigma/dT = -Q_1/[T(\Omega_2 - \Omega_1)]$.

Второй сомножитель в правой части полученного выражения представляет собой теплоту образования поверхности r^*, поэтому

$$d\sigma/dT = -r^*/T. \tag{354}$$

Так как r^* по своей природе больше нуля, то $d\sigma/dT < 0$. Следовательно, поверхностное натяжение с ростом температуры уменьшается. Это происходит вследствие увеличения кинетической энергии молекул, в связи с чем они легче проникают в поверхностный слой. Поверхностная энергия σ при этом уменьшается, так как уменьшается тенденция к сокращению размеров пленки. Отрицательное значение производной $d\sigma/dT$ говорит также о том, что при положительной работе, совершаемой во время сокращения пленки, теплота от нее должна отводиться. Положительная (подведенная) теплота поглощается пленкой при отрицательной работе растяжения под действием внешних сил (что подтверждено опытом).

Для определения термодинамических свойств поверхности раздела фаз можно воспользоваться выражением (352).

При отсутствии работ немеханического характера в соответствии с третьим уравнением (115)

$$dF''' = -S'''dT + \sigma d\Omega. \tag{355}$$

Сопоставление выражений (352) и (355) показывает, что

$$(\partial F'''/\partial T)_\Omega = -S'''; \quad (\partial F'''/\partial \Omega)_T = \sigma. \tag{356}$$

Если воспользоваться соотношениями взаимности, то можно получить

$$(\partial S'''/\partial \Omega)_T = -(\partial \sigma/\partial T)_\Omega, \tag{357}$$

но $s''' = S'''/\Omega$, поэтому

$$d\sigma/dT = -s'''. \tag{358}$$

Полученное соотношение характеризует связь между деформационными и тепловыми свойствами поверхностного слоя. Так как $d\sigma/dT < 0$, то $s''' > 0$. Если учесть, что $S''' = s'''\Omega$, а $s'' = -d\Omega/dT$, то зависимость (355) можно представить в виде

$$dF''' = \Omega d\sigma + \sigma d\Omega = d(\sigma\Omega),$$

откуда

$$F''' = \sigma\Omega, \quad f''' = \sigma. \tag{359}$$

Следовательно, свободная энергия поверхностного слоя является функцией только температуры, так как она равна поверхностному натяжению.

В соответствии с формулой 50) внутренняя энергия поверхностного слоя равна сумме:

$$U''' = F''' + TS'''.$$

С учетом (358) и (359)

$$U''' = \sigma\Omega - T\Omega d\sigma/dT = \Omega(\sigma - T d\sigma/dT)$$

или

$$u''' = U'''/\Omega = \sigma - T\frac{d\sigma}{dT}. \tag{360}$$

Следовательно, внутренняя энергия поверхностного слоя больше его свободной энергии ($u''' > f'''$), а разница определяется температурой.

Таким образом, термодинамические характеристики поверхностного слоя могут быть выражены через поверхностное натяжение σ, которое действительно является его основной характеристикой. Так как для большинства веществ σ зависит от температуры линейно, то

$$\sigma = \sigma_0 - aT; \quad d\sigma/dT = -a. \tag{361}$$

Если сравнить этот результат с (358), то можно прийти к выводу о постоянстве энтропии поверхностного слоя в широком диапазоне температур ($s''' = a$).

Подстановка соотношения (361) в формулу (360)

$$u''' = \sigma_0 - aT + aT = \sigma_0 = \text{const}$$

показывает, что внутренняя энергия поверхностного слоя постоянна, так же как и его энтропия.

Удельная свободная энергия $f''' = f_0''' - aT = \sigma - aT$ является линейно убывающей функцией температуры. Свойства поверхностного слоя показывает, что не все условия равновесия двухфазной системы сохраняются. Чтобы выяснить это, можно воспользоваться характеристической функцией свободной энтальпии (351), в которой p — внешнее давление, $V = V' + V''$. При процессе парообразования $dV'' > 0$, $dV' < 0$, а объем поверхностного слоя мал и его можно не учитывать.

Условием термодинамического равновесия является уравнение

$$dG = dF + d(pV) = 0. \tag{362}$$

В соответствии с уравнениями (115) для фаз имеем

$$dF' = -S'dT - p'dV'; \quad dF'' = -S''dT - p''dV''; \quad dF''' = \sigma d\Omega^* + \Omega d\sigma.$$

В последнее выражение входит Ω — размер поверхности раздела фаз, определяемый количеством паровых пузырей (сама жидкость может иметь и другую поверхность). Если учесть, что внешнее давление и температура постоянны, то в соответствии с (361) $\Omega d\sigma = 0$, $-S'dT = -S''dT = 0$ и $d(pV) = pdV = p(dV' + dV'')$. Поэтому $dG = -p'dV' - p''dV'' + \sigma d\Omega + pdV' + pdV$ или

$$dG = (p - p')dV' (p - p'' + \sigma d\Omega/dV'')dV''.$$

Если допустить, что dV' и dV'' независимы, то $dG = 0$ только в том случае, если каждая из скобок равна нулю:

$$p - p' = 0; \quad p'' - p = \sigma d\Omega/dV''.$$

Следовательно, давление p' в жидкой фазе равно внешнему давлению p. Пусть образующаяся вторая фаза (паровая) имеет форму сферы радиуса $R_ш$, тогда $d\Omega/dV'' = 2R_ш$ и

$$p'' - p = 2\sigma/R_ш, \qquad (363)$$

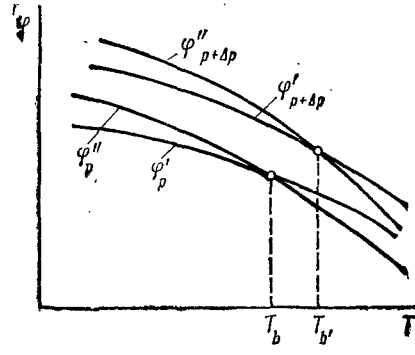

Рис. 41. Зависимость свободной энтальпии φ от температуры

т. е. давление в пузыре пара определяется не только давлением в жидкости, но и действием поверхностного натяжения. Уравнение (363) называется уравнением Лапласа.

Условия равновесия взаимодействия двух фаз можно представить в координатах φ, T ($\varphi = \varphi(p, T)$ — удельная свободная энтальпия).

Для выявления вида зависимости $\varphi = \varphi(T)$ при $p = \text{const}$ можно воспользоваться последним уравнением (143), тогда $d\varphi = -sdT + vdp$. Так как $dp = 0$, то $(\partial\varphi/\partial T)_p = -s < 0$. Следовательно, по мере роста температуры свободная энергия уменьшается. Вторая производная $(\partial^2\varphi/\partial T^2)_p = -(\partial s/\partial T)_p = -c_p/T < 0$, т. е. характеристика $\varphi = \varphi(T)$ при $p = \text{const}$ имеет выпуклость вверх (рис. 41).

Пусть φ'_p соответствует жидкости, а φ''_p — пару. Тогда при взаимодействии фаз в области $T < T_b$ будет происходить конденсация, так как неравенство $\varphi'_p < \varphi''_p$ свидетельствует о большей устойчивости жидкой фазы. При $T > T_b$ $\varphi'_p > \varphi''_p$, т. е. устойчивым оказывается парообразное состояние (происходит кипение). Равновесное состояние может быть лишь при $T = T_b$, так как при выбранном давлении только при этой температуре выполняется условие равновесия $\varphi'_p = \varphi''_p$. При более высоком давлении обе кривые переместятся вверх, а точка пересечения (равновесия) сместится вправо. В двухфазной однокомпо-

пентной системе каждое давление соответствует одному значению температуры.

Для определения зависимости $p = p(T)$ можно воспользоваться уравнением (143). В условиях равновесия для обеих фаз температура и давление одинаковы, а энтропия и объем различны. Поэтому $d\varphi' = -s'dT + v'dp$ и $d\varphi'' = -s''dT + v''dp$

Так как при равновесии $d\varphi' = d\varphi''$, то дифференциальное уравнение кривых фазового равновесия получит вид

$$dp/dT = (s'' - s')/(v'' - v') = \Delta s/\Delta v. \qquad (364)$$

Процесс фазового перехода сопровождается нарушением непрерывности изменения координат состояния.

При агрегатных превращениях (при переходе из твердого в жидкое, из жидкого в газообразное состояния) энтропия растет всегда, а объем растет только при переходе из жидкого в газообразное. Иногда удельный объем жидкости меньше, чем удельный объем твердой фазы. Таким свойством обладают вода, чугун, висмут.

Удельная теплота парообразования определяется интегралом $r = \int_{s_1, T=C}^{s_2} T_н ds = T_н \Delta s$, подстановка которого в уравнение (364) дает $dp/dT = r/(T_н \Delta v)$.

В процессе перехода из жидкого состояния в газообразное $\Delta v > 0$, $T_н > 0$, $r > 0$, поэтому $dp/dT > 0$. Это значит, что точка пересечения кривых $\varphi' = \varphi'(T)$ и $\varphi'' = \varphi''(T)$ в координатах φ, T по мере увеличения давления перемещается вверх и вправо.

Если при наличии пузырьков повысится давление при той же температуре, то $(\partial\varphi/\partial p)_T = v > 0$. Поскольку $\Delta p = 2\sigma/R_ш$, то чем меньше радиус $R_ш$ пузырька, тем выше давление и температура $T_{b'} > T_b$. Перегрев $T_{b'} - T_b = \Delta T$ обеспечивает получение пузырька радиуса $R_ш$. Для увеличения радиуса пузырька перегрев необходимо увеличить.

Для того чтобы паровой пузырь мог развиваться, его первоначальный радиус должен превышать некоторое значение, удовлетворяющее условиям термодинамического равновесия фаз. Такой радиус называется критическим и определяется следующим образом.

При $v'' \gg v'$ уравнение Клапейрона—Клаузиуса (171) в форме конечных разностей можно записать как $p'' - p = (T_{b'} - T_н)(r\rho''/T)$. Решив его совместно с (363), получим

$$R_ш^{кр} = 2\sigma T_н/[r\rho''(T_{b'} - T_н)].$$

§ 55. Термодинамические свойства жидкости

Процесс c-h нагрева жидкости (см. рис. 32, *б*) до температуры насыщения в точке h происходит при постоянном давлении. В соответствии с уравнением первого закона термодинамики удельное количество теплоты, расходуемое на нагрев жидкости, составит

$$q = u_h - u_0 + p(v_h - v_c) = (u_h + pv_h) - (u_c + pv_c) = i_h - i_c.$$

Точка h принадлежит нижней пограничной кривой, поэтому удельная теплота, затрачиваемая на нагрев жидкости от промежуточного состояния в точке e до начала кипения (точка h), определится разностью

$$q = i' - i = u' - u + p(v' - v). \qquad (365)$$

Так как $i = u + pv$, то $i' = i - (u + pv) + u' + pv' = u' + pv'$. Полученное выражение используют для определения внутренней энергии жидкости на линии насыщения. Это дает

$$u' = i' - pv'. \qquad (366)$$

При построении sT-диаграммы (см. рис. 39) было принято, что в тройной точке a удельная энтропия жидкости равна нулю, поэтому удельная энтропия кипящей жидкости (точка h)

$$s' = \int_{T_a}^{T_h} dq/T = \int_{T_a}^{T_h} c'\, dT/T.$$

Если c' принять постоянной, то

$$s' = c' \ln (T_h/T_a). \qquad (367)$$

Теплоемкость жидкости незначительно изменяется с повышением давления, например для воды см. табл. 5.

Таблица 5

p, МПа	c_p, кДж/(кг·К)	p, МПа	c_p, кДж/(кг·К)
1	4,214	30	4,153
10	4,194	40	4,135
20	4,173	50	4,117

Исключение составляет гелий. При $T = 2{,}18$ К теплоемкость жидкого гелия резко возрастает, затем интенсивно уменьшается (рис. 42). При повышении давления точка разрыва сдвигается в область более низких температур. Зависимость теплоемкости гелия от температуры напоминает букву λ, поэтому появилось название «λ-переход», который как бы разделяет гелий на состояния He (I) и He (II) (см. рис. 37).

He (II) обладает свойствами сверхтекучести и сверхпроводимости. Сверхпроводимость гелия выражается в том, что при охлаждении ниже λ-точки он перестает кипеть, благодаря высокой теплопроводности жидкой фазы пузырьки не образуются, испарение происходит только с поверхности. При температуре λ-точки у жидкого гелия наблюдается резкий максимум плотности жидкости. Немонотонно меняется с изменением температуры и плотность воды: максимальная ее плотность наступает при $T = 276{,}98$ К.

В энергетике в качестве высокоэнтальпийных теплоносителей используют жидкие металлы. Если c_V жидких металлов с ростом температуры монотонно убывает, то c_p щелочных металлов сначала убывает, а затем резко увеличивается (рис. 43).

Перспективным рабочим телом в энергетике является водород. В жидкой фазе плотность водорода имеет две модификации, обусловленные ориентацией спинов: пароводород и ортоводород (нормальный водород). При полном переходе ортоводорода в пароводород выделяется 525 кДж/кг, что превышает удельную теплоту испарения (455 кДж/кг).

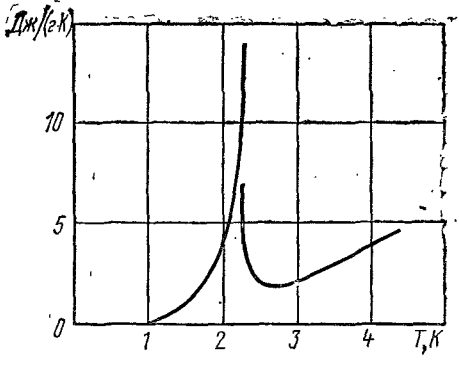

Рис. 42. Зависимость удельной теплоемкости гелия от температуры

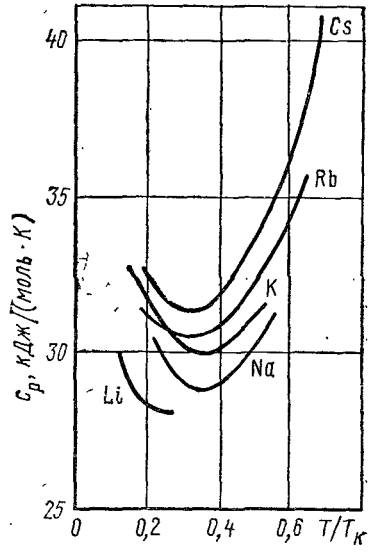

Рис. 43. Зависимость удельной теплоемкости щелочных металлов от T/T_k

§ 56. Характерные состояния пара

Испарение жидкости происходит при подводе к рабочему телу определенного количества теплоты. Как уже отмечалось, количество теплоты, необходимое для перевода при постоянном давлении 1 кг жидкости, нагретой до температуры насыщения, в сухой насыщенный пар, называется удельной теплотой парообразования r.

В соответствии с уравнением первого закона термодинамики удельная теплота парообразования r для изобарного (и изотермного) процесса парообразования определяется выражением

$$q = r = (u'' - u') + p(v'' - v'), \qquad (368)$$

где $u''v''$ — соответственно внутренняя удельная энергия и удельный объем сухого насыщенного пара.

Часть ρ_u удельной теплоты парообразования r расходуется на изменение внутренней удельной энергии, на преодоление сил внутрен-

него сцепления между молекулами, т. е. на перевод жидкости в пар работа дисгрегации — изменение агрегатного состояния), поэтому

$$\rho_u = u'' - u'. \tag{369}$$

Оставшаяся часть Φ удельной теплоты парообразования обеспечивает совершение работы расширения, поэтому

$$\psi = p\,(v'' - v'). \tag{370}$$

Следовательно,

$$r = \rho_u + \Phi, \tag{371}$$

где ρ_u — внутренняя удельная теплота парообразования (кинетическая энергия молекул сохраняется, так как температура парожидкостной смеси постоянна) и ψ — внешняя удельная теплота парообразования.

Пар может быть влажным, сухим, насыщенным и перегретым.

Смесь кипящей жидкости и сухого насыщенного пара, находящихся между собой в термодинамическом равновесии, называется влажным паром. На рис. 32, *б*, 34, *а*, 36, 39 это область состояния, ограниченная верхней и нижней пограничными кривыми.

Для однозначного определения состояния влажного пара необходимо знать соотношение в нем масс жидкости и пара.

Масса m_x влажного пара (масса смеси) определяется суммой масс m'' сухого насыщенного пара и m' жидкости так, что

$$m_x = m'' + m'. \tag{372}$$

Отношение массы m'' сухого насыщенного пара к массе m_x смеси называется степенью сухости пара

$$x = m''/(m'' + m') = m''/m_x. \tag{373}$$

Следовательно, содержание жидкости в смеси можно охарактеризовать степенью влажности пара в виде соотношения

$$1 - x = m'/(m'' + m'). \tag{374}$$

В *vp*- и *sT*-диаграммах значение $x = 0$ соответствует нижней пограничной кривой, а $x = 1$ — верхней.

Объем, энтропия, внутренняя энергия и энтальпия, подчиняются закону аддитивности, поэтому удельные значения этих величин для влажного пара определяются следующими соотношениями:

$$v_x = v'(1 - x) + v''x$$

или:

$$v_x = v' + x\,(v'' - v'); \tag{375}$$

$$s_x = s' + x\,(s'' - s'); \tag{376}$$

$$u_x = u' + x\,(u'' - u'); \tag{377}$$

$$i_x = i' + x\,(i'' - i'). \tag{378}$$

Приведенные соотношения позволяют определить степень сухости пара в виде отношений

$$x = (v_x - v')/(v'' - v') = (s_x - s')/(s'' - s') = (u_x - u')/(u'' - u') = \\ = (i_x - i')/(i'' - i'). \quad (379)$$

Это выражение позволяет определить положение линий постоянной степени сухости в любой диаграмме состояния.

В области двухфазной смеси (влажного пара) при испарении сохраняются постоянными давление и температура, поэтому

$$(\partial p/\partial v)_T = 0; \ (\partial T/\partial v)_p = 0. \quad (380)$$

Построенные по точным измерениям vp- и sT-диаграммы показывают, что при переходе через пограничную кривую изотермы в vp-диаграмме (см. рис. 32, *б*) имеют излом. Следовательно значение производной $(\partial p/\partial v)_T$ в точке пересечения изотермы с пограничной кривой оказывается различным в зависимости от направления подхода. В одном случае величина (380) равна нулю, в другом имеет некоторое значение. Таким образом, при переходе через пограничную кривую производная $(\partial p/\partial v)_T$ испытывает разрыв. Излом имеет и изохора при пересечении с пограничной кривой в координатах s, T (см. рис. 39). Причины этих изломов можно выяснить путем сопоставления теплоемкостей жидкой и паровой фаз рабочего тела на пограничных кривых.

В изобарном процессе $dq = r dx = c_p dT$. Но изменения температуры при испарении не происходит ($dT = 0$), поэтому $c_p = \infty$. Такой вывод свидетельствует о том, что внутри двухфазной области понятие удельной теплоемкости c_p не имеет смысла. Удельная изохорная теплоемкость c_V при переходе состояния рабочего тела через пограничную кривую изменяется скачкообразно. Чтобы выявить это изменение c_V при переходе через пограничную кривую, следует рассмотреть ряд состояний пара, приближаясь по изохоре к состояниям $x = 0$ или $x = 1$. Приходя в эти точки с разных сторон, можно получить разные значения удельной теплоемкости, что и будет свидетельствовать о наличии скачка удельной теплоемкости на пограничной кривой (верхней и нижней).

Пусть c'_{V_2} и c'_{V_1} — удельная теплоемкость на нижней пограничной линии соответственно для двухфазной среды и жидкости, а c''_{V_2} и c''_{V_1} — удельная теплоемкость на верхней пограничной кривой соответственно двухфазной среды и пара.

Чтобы выявить скачок удельной теплоемкости, воспользуемся уравнением (136), представив его для рассматриваемых условий в форме

$$c_x = c_V + T(\partial p/\partial T)_v (\partial v/\partial T)_x. \quad (381)$$

Здесь x — степень сухости пара. Поэтому при $x = 0$ c'_V является удельной теплоемкостью при постоянном объеме на нижней пограничной кривой при подходе к ней со стороны однофазной области. В этом случае в соответствии с уравнением (381)

$$c' = c'_{V_1} + T(\partial p/\partial T)_V \cdot dv'/dT. \quad (382)$$

Здесь $(\partial v/\partial T)_{x=0} = dv'/dT$ и $(\partial p/\partial T)_v$ — термическая упругость жидкости.

Для двухфазной области в уравнение (381) следует подставить dp/dT вместо $(\partial p/\partial T)_{v'}$, что соответствует уравнению (171) Клапейрона—Клаузиуса. Это дает

$$c' = c'_{V_2} + T(dp/dT)(dv'/dT). \qquad (383)$$

Вычтем из уравнения (382) уравнение (383). Это приведет к скачку удельной теплоемкости при переходе состояния рабочего тела через нижнюю пограничную кривую

$$c'_{V_2} - c'_{V_1} = T[(\partial p/\partial T)_{V'} - dp/dT](dv'/dT). \qquad (384)$$

Здесь T и производная dv'/dT больше нуля, так как на нижней пограничной кривой с ростом температуры увеличивается и объем. Термическая упругость жидкости $(\partial p/\partial T)_{V'}$ больше, чем термическая упругость двухфазной среды dp/dT, поэтому алгебраический знак скобки в выражении (384) также положителен. Следовательно, при переходе жидкости в двухфазную область скачок удельной теплоемкости положителен $(c''_{V_2} > c'_{V_1})$ — она возрастает.

Аналогично для верхней пограничной кривой

$$c''_{V_2} - c''_{V_1} = T[(\partial p/\partial T)_{V''} - (dp/dT)](dv''/dT). \qquad (385)$$

На верхней пограничной кривой с ростом температуры объем уменьшается $(dv''/dT < 0)$. Знак скобки также отрицателен, так как термическая упругость сухого насыщенного пара меньше влажного. При переходе в двухфазную область через верхнюю пограничную кривую происходит положительный скачок удельной теплоемкости $(c''_{V_2} - c''_{V_1} > 0)$.

Удельные теплоемкости c_V в двухфазной области можно определить по выражению $c_{V_x} = c''_{V_2}(1 - x) + c''_{V_2}x$ или

$$c_{V_x} = c'_{V_2} + x(c''_{V_2} - c'_{V_2}). \qquad (386)$$

При переходе состояния вещества через верхнюю пограничную кривую образуется перегретый пар. Это газообразное состояние вещества возникает при температурах, превышающих температуру насыщения $T_н$. Область I (см. рис. 32, *б*) существования перегретого пара расположена правее верхней пограничной кривой KN.

Разность температуры перегретого пара $T_{пе}$, находящегося под давлением p, и температуры насыщения $T_н$ при том же давлении называется **степенью перегрева**.

Свойства перегретого пара значительно отличаются от свойств насыщенного пара. Чем больше степень перегрева, тем ближе свойства перегретого пара к свойствам идеального газа. Отклонение этих свойств объясняется конечными объемами молекул пара и наличием сил взаимодействия между ними.

Предложено несколько уравнений состояния перегретого пара воды, основой которых является характеристическое уравнение идеального газа, например для водяного пара уравнение Линде (1905)

$$pv = 47{,}1T - p(1 - 2p \cdot 10^{-6})[0{,}031 \times (373/T)^3 - 0{,}052];$$

Молье (1925)

$$pv = 47{,}1T - \frac{2p}{(T/100)^{10/3}} - 190\frac{(p/100)^3}{(T/100)^4}.$$

Эти уравнения показывают, что отклонение поведения перегретого пара от идеально-газового состояния тем больше, чем меньше перегрев и выше давление.

Удельная теплота $q_{пе}$, для перевода сухого насыщенного пара при постоянном давлении в перегретый называется **теплотой перегрева** и определяется в виде интеграла

$$q_{пе} = \int_{T_{н},\,p}^{T_{пе},\,p} c_p(T)\,dT, \qquad (387)$$

где c_p — удельная теплоемкость перегретого пара при $p = \text{const}$.

В соответствии с первым законом термодинамики удельные внутренняя энергия и энтальпия перегретого пара выражаются соотношениями

$$u_{пе} = u'' + q_{пе} - p\,(v_{пе} - v'') \qquad (388)$$

и

$$i_{пе} = i'' + q_{пе}. \qquad (389)$$

Удельная теплоемкость перегретого пара при $p = \text{const}$ является функцией не только температуры, но и давления, что установлено опытным путем (рис. 44, *а*). Эмпирические зависимости $c_p = c_p\,(p, T)$ очень

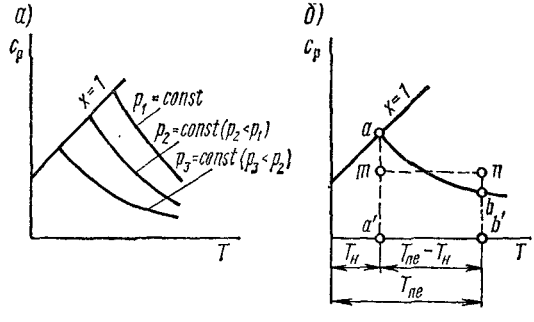

Рис. 44. Зависимость удельной теплоемкости водяного пара от температуры

сложны и пользоваться ими трудно. Для упрощения расчетов используют таблицы средней удельной теплоемкости. Пл. *a'abb'* под кривой $c_p = c_p\,(p, T)$ (рис. 44, *б*) при постоянном давлении определяет удельную теплоту перегрева

$$q_{пе} = \int_{T_н}^{T_{пе}} c_p dT.$$

Средней удельной теплоемкостью при $p = \text{const}$ является высота прямоугольника $mnba'$ с основанием $T_{\text{пе}} - T_{\text{н}}$, площадь которого равна площади под изобарой на том же основании, т. е.

$$c_{p_m} = q_{\text{пе}}/(T_{\text{пе}} - T_{\text{н}}) \tag{390}$$

и тогда

$$q_{\text{пе}} = c_{p_m}(T_{\text{пе}} - T_{\text{н}}). \tag{391}$$

Удельная энтропия перегретого пара определяется в виде интеграла

$$s_{\text{пе}} = s'' + \int_{T_{\text{н}}}^{T_{\text{пе}}} c_{p_m}(\mathrm{d}T/T). \tag{392}$$

Если в заданном интервале $T_{\text{пе}} - T_{\text{н}}$ принять c_{p_m} неизменной, то

$$s_{\text{пе}} = s'' + c_{p_m} \ln(T_{\text{пе}}/T_{\text{н}}). \tag{393}$$

В таблицы перегретого пара включаются значения удельной энтропии, подсчитанные на основе дифференциальных уравнений термодинамики, и значения теплоемкостей, полученные экспериментальным путем.

§ 57. *si*-диаграмма

Молье в 1904 г. предложил *si*-диаграмму (рис. 45), которая получила широкое применение в теплотехнике, так как удобна при практических расчетах. Использование *vp*- и *sT*-диаграмм всегда связано с определением площадей, т. е. с планиметрированием; *si*-диаграмма дает возможность вместо площадей измерять отрезки, что гораздо удобнее. Положение пограничной кривой на диаграмме может быть определено с помощью уравнения (143). В соответствии с этим уравнением для нижней (при $x = 0$) и верхней ($x = 1$) пограничных кривых

$$(\partial i/\partial s)_{x=0} = T + v'(\mathrm{d}p/\mathrm{d}s') \text{ и } (\partial i/\partial s)_{x=1} = T + v''(\mathrm{d}p/\mathrm{d}s'').$$

Поскольку в критической точке $\mathrm{d}p/\mathrm{d}s = 0$, то $(\partial i/\partial s)_{\text{кр}} = T_{\text{кр}}$.

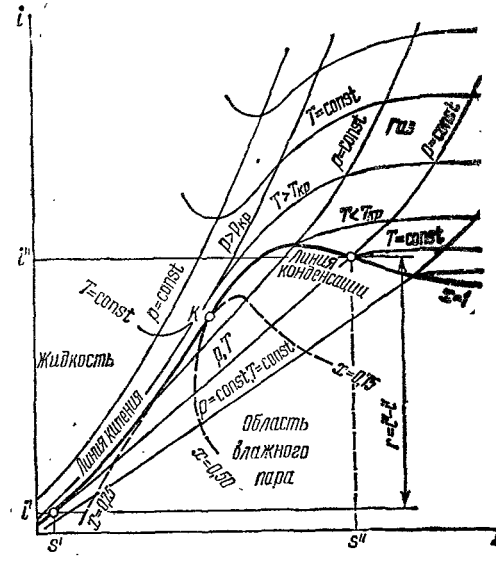

Рис. 45. *si*-диаграмма

Таким образом, тангенс угла наклона касательной к критической точке пограничной кривой в si-диаграмме равен $T_{кр}$. В области влажного пара в координатах s, i изобары совпадают с изотермами и представляют собой прямые линии, имеющие угол наклона, тангенс которого определяется температурой $(\partial i/\partial s)_p = T$. Чем выше температура, тем круче должна идти изобара. На sT-диаграмме (см. рис. 39) изобары жидкости почти сливаются с нижней пограничной кривой. Аналогичное положение и в si-диаграмме: нижняя пограничная кривая

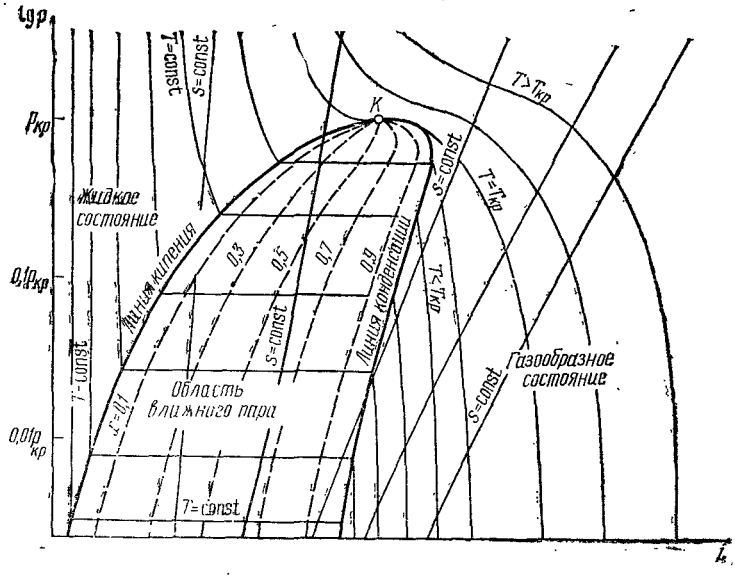

Рис. 46. i, lg p-диаграмма

является отгибающей линией изобар. Наиболее крутой подъем этой линии — в критической точке. Затем наклон уменьшается, линии проходят через максимум и снижаются, но ордината ее всегда остается больше значения $i_{кр}$.

Рост энтропии жидкости и перегретого пара при постоянном давлении приводит к увеличению T. Следовательно, изобары жидкости (область *II* на рис. 32, *б*) и перегретого пара (область *I*) имеют постепенно увеличивающуюся крутизну. Положение изотерм в области перегретого пара можно установить из выражения $(\partial i/\partial s)_T = T + v\,(\partial p/\partial s)_T$, дающего тангенс угла наклона изотермы. Угол наклона изотермы отличается от угла наклона изобары на слагаемое $v\,(\partial p/\partial s)$. Если учесть соотношение (114), то

$$(\partial i/\partial s)_T = T - v\,(\partial T/\partial v)_p. \qquad (394)$$

Здесь $(\partial T/\partial v)_p$ — величина, обратная расширяемости. Пар — всегда нормальное вещество, следовательно, производная положительна. В выражении (394) из T вычитается положительная величина, поэтому на пограничной кривой изотерма и изобара расходятся.

Чем выше температура, тем ближе состояние к состоянию идеального газа, для которого

$$(\partial T/\partial v)_p = T/v. \qquad (395)$$

Сопоставление выражений (394) и (395) показывает, что тангенс угла наклона изотермы стремится к нулю. Следовательно, и изотерма становится все более пологой, приближаясь к горизонтали.

Удельная энтальпия идеального газа при постоянной температуре неизменна, поэтому зависимость $i = i(s)$ для идеального газа представляет собой горизонтальную линию.

Для любой точки si-диаграммы можно найти величины p, v, T, i, s и x, значения которых нанесены на соответствующие характеристики. Удельная теплота парообразования определяется разностью $r = i'' - i'$, а внутренняя удельная энергия — соотношением $u = i - pv$.

В некоторых случаях удобнее использовать координаты, в которых изобары горизонтальны во всем поле диаграммы, например на i, $\lg p$-диаграмме (рис. 46).

§ 58. Термодинамические процессы изменения состояния пара

Исследование и расчет процессов изменения состояния пара могут быть выполнены как аналитическим путем, так и графически с помощью диаграмм. При аналитическом методе расчета каждый процесс приходится рассматривать отдельно в области *III* (см. рис. 32, *б*) двухфазного состояния вещества и в областях *I* и *II* однофазного состояния.

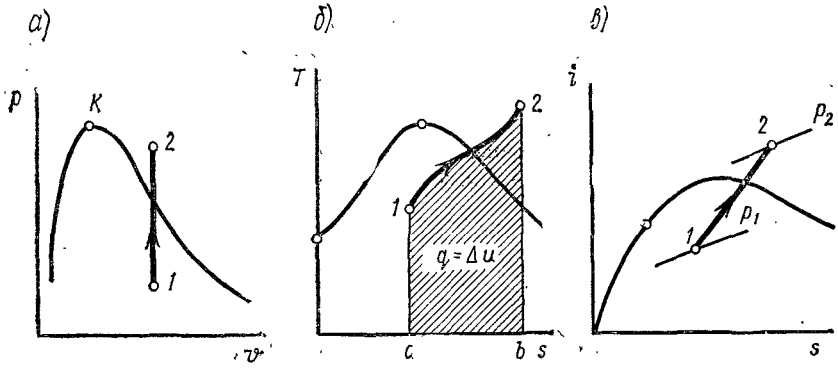

Рис. 47. Изохорное изменение состояния пара в координатах: *а* — v, p; *б* — s, T; *в* — s, i

При графическом методе например по si-диаграмме, расчет сводится к определению значений начальных и конечных параметров, определяющих состояние пара.

Для анализа работы теплотехнических установок существенное значение имеют процессы: изохорный $dv = 0$ (рис. 47, *а*, *б*, *в*), изобарный $dp = 0$ (рис. 48, *а*, *б*, *в*), изотермный $dT = 0$ (рис. 49, *а*, *б*, *в*) и изоэнтропный $ds = 0$ (рис. 50, *а*, *б*, *в*).

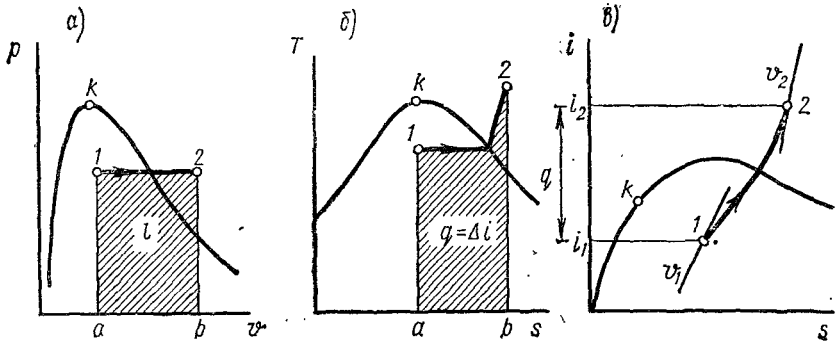

Рис. 48. Изобарное изменение состояния пара в координатах:
а — v, p; б — s, T; в — s, i

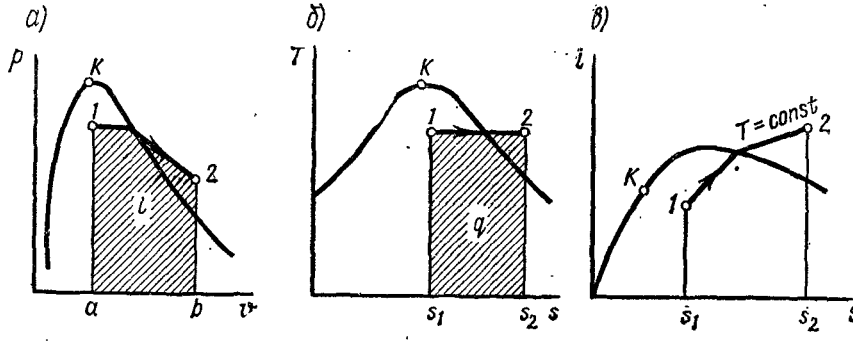

Рис. 49. Изотермное изменение состояния пара в координатах:
а — v, p; б — s, T; в — s, i

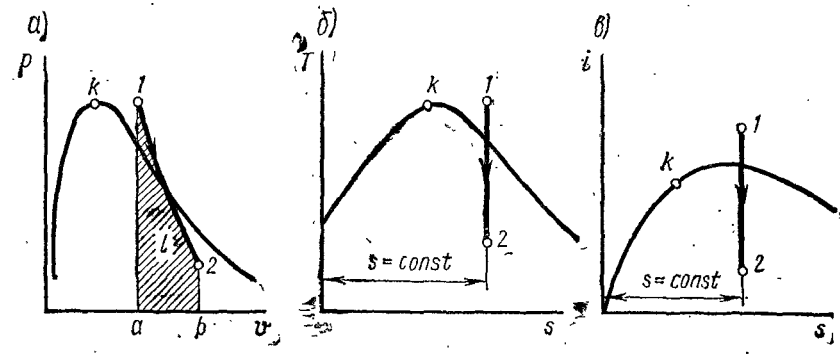

Рис. 50. Изоэнтропное изменение состояния пара в координатах:
а — v, p; б — s, T; в — s, i

Для применения графического метода расчета процессов изменения состояния пара необходимо прежде всего нанести на диаграмму исследуемый процесс. После этого числовые значения всех тепловых величин находятся непосредственно по si-диаграмме по положению начальной и конечной точек графика процесса. Изменение удельной внутренней энергии пара в процессе определяется по формуле

$$\Delta u = u_2 - u_1 = i_2 - i_1 - (p_2 v_2 - p_1 v_1) \qquad (396)$$

при всех термодинамических процессах. Теплота, сообщаемая пару в процессе, может определяться по формулам:

для изохорного процесса $q = i_2 - i_1 - v\,(p_2 - p_1)$; (397)

для изобарного процесса $q = i_2 - i_1$; (398)

для изотермного процесса $q = T\,(s_2 - s_1)$. (399)

Удельная работа пара для этих процессов, согласно первому закону термодинамики, есть разность

$$l = q - \Delta u \qquad (400)$$

с учетом алгебраического знака входящих в нее величин.

При расчете изоэнтропного изменения состояния можно использовать уравнение изоэнтропы $pv^k = \text{const}$, которое дает лишь приближенное значение искомой величины. Связано это с тем, что для паров $k \neq c_p/c_V$ (k — эмпирическая величина, соответствующая данному веществу и данному давлению). Например, для влажного водяного пара во многих (но не во всех!) случаях справедливо соотношение Цейнера $k = 1{,}035 + 0{,}1x$; для перегретого водяного пара $k \simeq 1{,}3$.

Ввиду большой сложности уравнений состояния реальных газов термодинамические параметры состояния обычно сводятся в таблицы. При разработке таких таблиц используются надежные экспериментальные данные, а вычисления проводятся на ЭВМ.

Таблицы параметров состояния обычно разбивают на две группы. Первая группа (две таблицы в тексте не приводятся) выявляет теплофизические свойства жидкости и пара на линии насыщения. Так как давление и температура насыщения связаны между собой однозначно, то в одной таблице в качестве аргумента приводят температуру насыщения, в другой — давление. В каждой из этих таблиц даны функциональные значения удельных объемов, энтальпии и энтропии на нижней и верхней пограничных кривых, а также удельной теплоты парообразования. По ним можно определить все параметры состояния влажного пара.

В таблицах для однофазной области (вторая группа) параметры состояния приводятся по изобарам (табл. 6) в зависимости от температуры [t,° С; v, м³/кг; i, Дж/кг; s, Дж/ (кг · К)]. В качестве примера построения таблиц для однофазной области (вторая группа) приведена табл. 6 для давления 100 кПа. Под цифрой, указывающей нужную изобару (в данном случае 100 кПа) показаны значения параметров жидкости (v', i', s') и сухого насыщенного пара (v'', i'', s''), соответствующие температуре насыщения $t_н = 99{,}63°$ для выбранного давления.

Таблица 6

	$p=100$ кПа		
	$t_н=99,63$		
	$v'=0,0010434$; $i'=417,51$; $s'=1,3027$;		$v''=1,6946$; $i''=2675,7$; $s''=7,3608$
70	0,0010228	293,0	0,9548
80	0,0010292	335,0	1,0752
90	0,0010361	377,0	1,1925
100	1,696	2676,5	7,3628
110	1,745	2676,7	7,4164
120	1,793	2716,8	7,4681

Далее, в зависимости от температуры (t) параметры жидкости находятся над горизонтальной чертой, параметры перегретого пара — под чертой. Данные (табл. 6) по воде от данных по перегретому пару отделяются горизонтальной чертой (первые — над чертой).

Параметры критического состояния воды:

Давление . . . . . 22,1 МПа
Температура . . . . . .374,12° С (647,12 К)
Удельный объем . . . . . 0,003147 м³/кг
Удельная энтальпия . . . . . .2095,2 кДж/кг
Удельная энтропия . . . . . 4,4237 кДж/кг

Наиболее распространенным рабочим телом в энергетике является вода. Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара, разработанные советскими учеными М. П. Вукаловичем, В. В. Сычевым, С. Л. Ривкиным, А. А. Александровым, легли в основу рекомендаций Международного комитета по уравнениям для воды и водяного пара во всей области параметров состояния.

Глава XI
ВЛАЖНЫЙ ВОЗДУХ И КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ

§ 59. Параметры влажного воздуха

В атмосферном воздухе всегда содержится то или иное количество влаги в виде водяного пара. Такая смесь сухого воздуха с водяным паром называется влажным воздухом.

Кроме водяного пара влажный воздух может содержать мельчайшие капельки воды (в виде тумана) или кристаллы льда (снег, ледяной туман). Водяной пар во влажном воздухе может быть в насыщенном

или перегретом состоянии. Смесь сухого воздуха и насыщенного водяного пара называют **насыщенным влажным воздухом**. Смесь сухого воздуха и перегретого водяного пара называют **ненасыщенным влажным воздухом**.

Температура, до которой необходимо охлаждать ненасыщенный влажный воздух, чтобы содержащийся в нем перегретый пар стал насыщенным, называется **температурой точки росы**. При дальнейшем охлаждении влажного воздуха (ниже температуры точки росы) происходит конденсация водяного пара.

Обычно влажный воздух имеет низкое давление, а парциальное давление водяного пара во влажном воздухе еще меньше. Вследствие этого его свойства мало отличаются от идеального газа.

Расчет процессов с влажным воздухом обычно проводится при условии, что количество сухого воздуха в смеси не изменяется и равно $m_в = \text{const} = 1$ кг. Переменной величиной является количество содержащегося в смеси пара.

Поэтому все удельные величины, характеризующие влажный воздух, относятся **к сухому воздуху** (а не к смеси). Далее рассматриваются основные параметры влажного воздуха.

Абсолютная и относительная влажность воздуха. **Абсолютной влажностью воздуха** называют массу водяного пара (кг), содержащегося в 1 м^3 влажного воздуха. Так как влажный воздух представляет собой газовую смесь, то объем пара в смеси равен объему всей смеси, следовательно, абсолютная влажность может быть выражена в виде плотности пара $\rho_п$ в смеси при своем парциальном давлении $p_п$ и температуре смеси

$$\rho_п = m_п/V_п = m_п/V_{см}. \qquad (401)$$

Относительной влажностью воздуха $\varphi_в$ называется отношение абсолютной влажности $\rho_п$ к максимально возможной $\rho_н$, когда при данном давлении и температуре воздух насыщен водяным паром ($\rho_{max} = \rho_п$):

$$\varphi = \rho_п/\rho_{max}, \qquad (402)$$

Для идеальных газов отношение плотностей компонентов смеси можно заменить отношением парциальных давлений, поэтому

$$\varphi = \rho_п/\rho_{max} = p_п/p_н, \qquad (403)$$

где $p_п$, p_{max} — парциальное давление водяного пара во влажном воздухе и максимально возможное; $p_в$ — давление насыщенного водяного пара ($p_{max} = p_п$).

Можно отметить три характерных состояния влажного воздуха:

$\rho_п < \rho_н$ — воздух не насыщен влагой, при этом $p_п < p_н$ и водяной пар перегрет;

$\rho_п = \rho_н$ — воздух насыщен влагой, $p_п = p_н$ и водяной пар сухой;

$\rho_п > \rho_н$ — воздух пересыщен влагой, $\rho_п = \rho_н$ и водяной пар влажный.

Если величины $\varphi_в\rho_{max}$ и p_{max} известны, то абсолютная влажность воздуха $\rho_п = \varphi_в\rho_{max}$ и парциальное давление водяного пара во влаж-

ном воздухе $p_п = \varphi_в p_{max}$. В полученных выражениях ρ_{max} и p_{max} находятся по таблицам водяного пара по температуре влажного воздуха.

Влагосодержание и степень насыщения. Влагосодержанием d влажного воздуха называют отношение массы $m_п$ водяного пара, содержащегося во влажном воздухе, к массе $m_в$ сухого воздуха:

$$d = m_п/m_в = \rho_п/\rho_в. \quad (404)$$

Молярным влагосодержанием называют отношение количества водяного пара, содержащегося во влажном воздухе, к количеству сухого воздуха:

$$x = (m_п/M_п)\,(M_в/m_в), \quad (405)$$

где $m_п$ и $m_в$ — соответственно массы водяного пара и сухого воздуха, кг; $M_п$ и $M_в$ — соответственно молярные массы водяного пара и сухого воздуха.

Так как $M_п = 18{,}016$ кг/моль, а $M_в = 28{,}95$ кг/моль, то $x = 1{,}61d$ моль/моль или $d = 0{,}622\,x$ кг/кг.

Так как для смеси идеальных газов отношение количеств различных газов в молях равно отношению парциальных давлений этих газов, то

$$x = p_п/(p - p_п) \quad (406)$$

или

$$d = 0{,}622p_п/(p - p_п), \quad (407)$$

где $p_п$ — парциальное давление водяного пара; p — давление влажного воздуха; $(p - p_п)$ — парциальное давление сухого воздуха.

Выражение (407) дает возможность получить парциальные давления пара

$$p_п = dp/(0{,}622 + d) \quad (407а)$$

и сухого воздуха

$$p_в = 0{,}622p/(0{,}622 + d). \quad (408)$$

Если $p_п = p_н$ при данной температуре, то влагосодержание при состоянии насыщения на 1 кг сухого воздуха определится выражением

$$d_н = 0{,}622p_н/(p - p_н), \quad (409)$$

а молярное влагосодержание

$$x = p_н/(p - p_н). \quad (410)$$

Давление насыщения $p_н$ при соответствующей температуре определяется по таблицам насыщенного водяного пара.

Выражения (409) и (410) показывают, что при $p_п \to p$ $d \to \infty$; $d = \infty$ соответствует одному водяному пару, а $d = 0$ — только сухому воздуху.

В некоторых расчетах применяют в качестве относительной меры паросодержания степень насыщения ψ, определяемую отношением

$$\psi = d/d_н. \quad (411)$$

Формулы (403), (407), (409) и (411) показывают, что величины ψ и φ связаны между собой соотношением

$$\psi = \varphi (p - p_н)/ (p - p_п). \qquad (412)$$

Так как для процессов, происходящих в атмосфере, значения $p_п$ и $p_н$ малы по сравнению со значениями p, а вблизи насыщения значения $p_п$ и $p_н$ мало отличаются друг от друга, то с достаточной степенью точности в таких случаях можно принимать $\psi \approx \varphi$.

Плотность, удельная газовая постоянная и средняя молярная масса влажного воздуха. Плотность ρ влажного воздуха равна сумме плотностей сухого воздуха $\rho_в$ и водяного пара $\rho_п$:

$$\rho = \rho_в + \rho_п. \qquad (413)$$

Значения $\rho_в$ и $\rho_п$ должны выбираться при их парциальных давлениях $p_в$ и $p_п$ и температуре влажного воздуха.

Согласно уравнению состояния, $\rho_в = p_в/ (R_в T_m)$, $\rho_п = p_п/ (R_п T_m)$, поэтому выражение (413) преобразуем:

$$\rho = p_в/ (R_в T_m) + p_п/ (R_п T_m), \qquad (414)$$

где T_m — температура влажного воздуха.

Если учесть, что удельная газовая постоянная сухого воздуха $R_в \approx 287$ Дж/ (кг · К) и пара $R_п = 462$ Дж/ (кг . К), то, прибавляя и вычитая отношение $p_п/ (R_в T_m)$ из правой части выражения (414), его можно привести к виду

$$\rho = p (R_в T_m) - 0{,}00132 (p_п/T_m) = p/ (R_в T_m) - \\ - 0{,}00132 (\varphi p_н/T_m). \qquad (415)$$

Таким образом, ρ зависит от φ линейно.

Зависимость плотности ρ влажного воздуха от влагосодержания d определяется совместным решением выражений (404) и (413):

$$\rho = (\rho_н/d) (1 + d). \qquad (416)$$

Удельная газовая постоянная влажного воздуха (как смеси сухого воздуха и пара) может быть определена с помощью формул (253) и (257):

$$R = 8314{,}4/ (M_в r_в + M_п r_п). \qquad (417)$$

Подставив в (417) известные значения $M_в$ и $M_п$ а также учтя то, что объемные доли $r_в$ и $r_п$ связаны с парциальными давлениями компонентов смеси соотношениями $r_в = (p - p_п)/p$ и $r_п = p_п/p$, получим

$$R = \frac{8314{,}4}{28{,}95 - 10{,}93 (p_п/p)} = \frac{8314{,}4}{28{,}95 - 10{,}93\varphi (p_н/p)}. \qquad (418)$$

Полученная формула показывает, что при $\varphi = 0$ (это соответствует абсолютно сухому воздуху) $R = R_в = \frac{8314{,}4}{28{,}95} \approx 287$ Дж/ (кг . К). Таким образом, удельная газовая постоянная R влажного воздуха всегда больше удельной газовой постоянной абсолютно сухого воздуха $R_в$.

В соответствии с соотношением (251) удельную газовую постоянную влажного воздуха можно представить в виде суммы:

$$R = g_в R_в + g_п R_п.$$

Так как в рассматриваемом случае

$$g_в = 1/(1 + d) \text{ и } g_п = d/(1 + d), \tag{419}$$

то

$$R = (8314{,}4/28{,}95)(1/1 + d) + (8314{,}4/18{,}016)(d/1 + d) \approx$$
$$\approx (287 + 462d)/(1 + d). \tag{420}$$

Средняя молярная масса влажного воздуха определяется отношением (253), поэтому с учетом формулы (418)

$$M = 28{,}95 - 10{,}93(\varphi p_п/p). \tag{421}$$

Выражение (421) показывает, что влажный воздух легче сухого при одинаковых давлении и температуре.

Теплоемкость и энтальпия влажного воздуха. Удельную теплоемкость влажного воздуха c_p обычно относят к $(1 + d)$ кг влажного воздуха, т. е. она равна сумме теплоемкостей 1 кг сухого воздуха и d кг пара:

$$c_p = c_{pв} + dc_{pп}. \tag{422}$$

Здесь $c_{pв}$ и $c_{pп}$ — удельная теплоемкость при постоянном давлении соответственно сухого воздуха и водяного пара.

В приближенных термодинамических расчетах, связанных с влажным воздухом, можно принимать $c_{pв} \approx 1{,}00$ кДж/(кг · К) = const и $c_{pп} \approx 1{,}96$ кДж/(кг · К) = const. В этом случае

$$c_p \approx 1{,}00 + 1{,}96d. \tag{423}$$

Энтальпия влажного воздуха определяется как энтальпия газовой смеси, состоящей из 1 кг абсолютно сухого воздуха и d кг водяного пара, поэтому

$$i = i_в + di_п. \tag{424}$$

Удельная энтальпия абсолютно сухого воздуха $i_в = c_{pв}t \approx 1 \cdot t$.

Энтальпия водяного пара, содержащегося во влажном воздухе в перегретом состоянии,

$$i_п = c_{p\,воды}t_н + r + c_{pп}(t - t_н),$$

где $c_{p\,воды}$ — удельная теплоемкость воды при p = const; $t_н$ — температура насыщения при парциальном давлении водяного пара в смеси; r — скрытая удельная теплота парообразования при парциальном давлении водяного пара в смеси; t — температура влажного воздуха.

Скрытая удельная теплота парообразования r для значений $t_н$ от 0 до 100° С с достаточной степенью точности может быть выражена формулой $r \approx [2500 - 2{,}3t_н]$ кДж/(кг · К). Если приближенно принять $c_{p\,воды} \approx 4{,}19$ кДж/(кг · ° С) и $c_{pп} \approx 1{,}96$ кДж/(кг · °С), то

$$i_п = [2500 + 1{,}96t]. \tag{425}$$

Подстановка полученных соотношений в формулу (424) приводит ее к виду

$$i = t + (2500 + 1{,}96 \cdot t)d. \qquad (426)$$

Формулы (403) (при $p_{max} = p_н$) и (407) дают возможность представить влагосодержание в виде

$$d = 0{,}622\varphi p_н / (p - \varphi p_н),$$

поэтому

$$i = t + (1556 + 1{,}22 \cdot t)\varphi p_н / (p - \varphi p_н) \qquad (427)$$

§ 60. Температура мокрого термометра

Для некоторых теплотехнических задач большое значение представляет взаимодействие между открытой поверхностью воды и потоком влажного воздуха.

При наличии разности температур между воздухом и водой ($t_{воз} > t_{воды}$) возникает тепловой поток от воздуха к воде, температура последней повышается, что приводит к увеличению испарения влаги и, следовательно, влагосодержания слоя воздуха, соприкасающегося с поверхностью воды. Вследствие теплового потока от воздуха к воде постепенно уменьшаются как разность температур ($t_{возд} - t_{воды}$), так и сам тепловой поток. Одновременно увеличивается разность влагосодержаний между слоем воздуха, прилегающим к поверхности воды, и основной массой воздуха, находящегося на некотором удалении от воды, что приводит к увеличению интенсивности испарения.

Когда теплота, получаемая водой от воздуха, окажется равной теплоте, затрачиваемой на испарение, увеличение температуры воды прекратится. Эту установившуюся температуру воды $t_м$ и называют температурой мокрого термометра.

Из сказанного следует, что для ненасыщенного потока воздуха температура мокрого термометра всегда меньше температуры воздуха.

Если в некоторый ограниченный объем воздуха поступает вода при температуре $t_м$, то за счет испарения части этой воды через некоторое время воздух становится насыщенным. Такой процесс насыщения воздуха считается адиабатным. Действительно, при этих условиях вся теплота, подводимая от воздуха к воде, расходуется только на испарение, а затем вновь возвращается с паром обратно в воздух. Установившуюся температуру мокрого термометра, которую воздух имеет в состоянии насыщения, называют температурой адиабатного насыщения воздуха.

Может быть найдена связь между температурой влажного воздуха t, температурой мокрого термометра $t_м$ и влагосодержанием воздуха d (d) кг/кг сухого воздуха.

Количество теплоты dQ, необходимое для испарения влаги и подогрева d (d) воды до температуры воздуха, определяется выражением

$$dQ = [r_м + c_{pп}(t - t_м)]d(d),$$

где $r_м$ — удельная теплота парообразования при температуре мокрого термометра; $c_{рп}$ — удельная теплоемкость водяного пара.

Количество теплоты dQ, полученное из окружающего воздуха, изменяет температуру воздуха на dt, т. е. $dQ = c_p dt = -(c_{рв} + c_{рп} d)dt$. С учетом приведенных соотношений дифференциальное уравнение процесса адиабатного насыщения получит вид

$$r_м + c_{рп}(t - t_м)]\, d(d) = -(c_{рв} + c_{рп} d)\, dt.$$

Интегрирование этого уравнения в пределах от t до $t_м$ и от d до $d_м$ дает

$$t_м = t - r_м(d_м - d)/(c_{рв} + c_{рп} d), \qquad (428)$$

где $d_м$ — влагосодержание насыщенного воздуха при температуре мокрого термометра.

Выражение (428) показывает, что температура мокрого термометра является функцией температуры воздуха и его влагосодержания и что при полном насыщении воздуха ($d = d_м$) температура воздуха t равна температуре мокрого термометра $t_м$.

§ 61. *id*-диаграмма влажного воздуха

Наиболее просто и быстро можно определять параметры влажного воздуха, а также проводить исследования термодинамических процессов с влажным воздухом с помощью *id*-диаграммы.

Впервые *id*-диаграмма для влажного воздуха была предложена профессором МВТУ Л. К. Рамзиным (1918). В настоящее время она применяется в расчетах систем кондиционирования, сушки, вентиляции и отопления.

В *id*-диаграмме (рис. 51) по оси абсцисс откладывается влагосодержание d г/кг сухого воздуха, а по оси ординат — удельная энтальпия i влажного воздуха.

Через деления на оси абсцисс проведены вертикальные прямые постоянного влагосодержания (d = const)

За начало отсчета удельных энтальпий принята точка O, в которой $t = 0°$ С, $d = 0$ г/кг сухого воздуха, и, следовательно, $i = 0$ кДж/кг. При построении *id*-диаграммы использована косоугольная система координат.

Через точки на оси ординат проводят линии i = const под углом $\alpha = 135°$ к линиям d = const. После нанесения сетки линий d = const и i = const на диаграмме наносятся изотермы (t = const) и кривые φ = const. Уравнение (426) показывает, что изотермы в *id*-диаграмме — прямые линии.

Из уравнения (426) следует, что $i = 0$ кДж/кг, если $t = 0°$ С и $d = 0$. Следовательно, изотерма при $t = 0°$ С проходит через начало координат. По уравнению (409) при $\varphi = 100\%$ определяется значение $d_н$ для заданного давления.

Удельную энтальпию воздуха при $t = 0°$ С и $d_н$ (в точке b) находят по формуле (427). Прямая, проведенная через точки O и b, дает изотерму при $t = 0°$ С. Для других значений $t \neq 0$ строят изотермы аналогично. Так, для построения изотермы при $t = 10°$ С, проходящей через

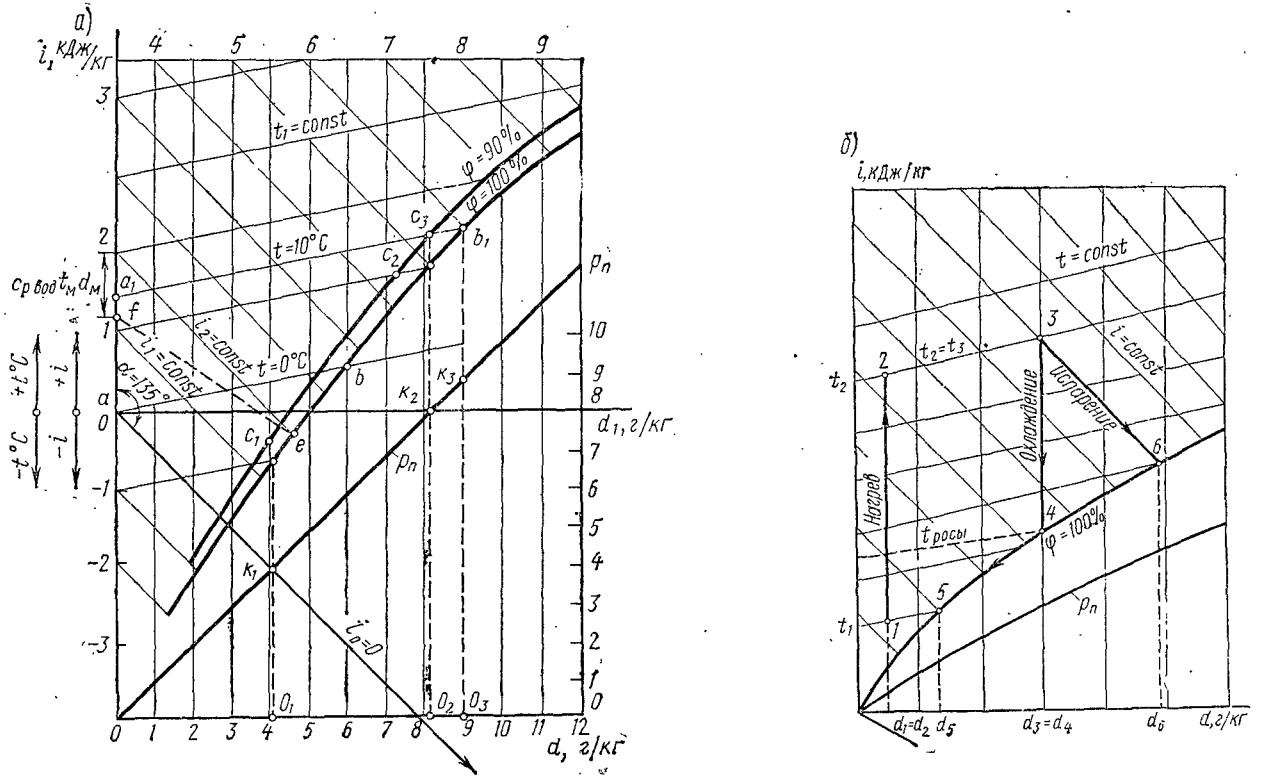

Рис. 51. *id*-диаграмма влажного воздуха:

а — схема построения; *б* — изображение процессов, происходящих с влажным воздухом

точки a_1 и b_1, по уравнениям (409) и (427) предварительно определялись значения i и d. Соединив точки с одинаковыми значениями φ (например, точки b, b_1 и другие для $\varphi = 100\%$), получим кривую $\varphi = \text{const}$. Любая точка этой кривой $\varphi = 100\%$ характеризует состояние насыщенного воздуха; точка, лежащая выше кривой $\varphi = 100\%$, характеризует состояние ненасыщенного воздуха, в котором водяной пар находится в перегретом состоянии, а точка, лежащая ниже кривой $\varphi = 100\%$, характеризует состояние так называемого пересыщенного воздуха (область тумана). При условии $\varphi < 100\%$ кривые $\varphi = \text{const}$ строятся по тем же уравнениям, что и ранее. Предварительно определяются влагосодержания для данного $\varphi = \text{const}$ при различных температурах влажного воздуха. Затем находят точки, соответствующие парным значениям d и f, соединение которых и дает кривую $\varphi = \text{const}$. В качестве примера на рис. 51, *а* показана построенная таким образом кривая для $\varphi = 90\%$, проходящая через точки c_1, c_2 и c_3.

В нижней части *id*-диаграммы, используя расчеты по формуле (407), наносят линию парциальных давлений водяного пара $p_п$, содержащегося в воздухе. Для этого на кривой насыщения $\varphi = 100\%$ отмечают точки пересечения ее изотермами и из этих точек проводят вертикальные прямые (на схеме показаны пунктирные линии). На этих вертикалях в определенном масштабе для парциальных давлений пара откладывают отрезки O_1k_1, O_2k_2, O_3k_3 и т. д., соответствующие парциальным давлениям водяного пара в состоянии насыщения при заданных температурах (эти значения определяют из таблиц водяного пара). Соединение плавной кривой точке k_1, k_2, k_3 и т. д. дает зависимость $p_п = (f(d)$.

На *id*-диаграмме строят изотермы мокрого термометра, т. е. линии $t_м = \text{const}$. Для построения линий $t_м = \text{const}$ необходимо иметь аналитическую зависимость между величинами $t_м$, i и d. Эта зависимость устанавливается уравнениями (426) и (428) при их совместном решении относительно i.

Строят прямую $t_м = \text{const}$ в *id*-диаграмме, обычно исходя из следующих соображений. При адиабатном увлажнении воздуха, имеющем до начала увлажнения влагосодержание $d_0 = 0$, приращение энтальпии воздуха происходит за счет энтальпии испарившейся воды, т. е

$$i_2 - i_1 = c_{p\ \text{воды}} t_м d_м. \qquad (429)$$

Пусть в *id*-диаграмме (рис. 51, *а*) состояние насыщенного воздуха соответствует точке *e*. Чтобы определить параметры начального состояния, следует найти точку, в которой $d_0 = 0$ и $i_2 = i_1$.

В соответствии с выражением (429) $i_1 = i_2 - c_{p\ \text{воды}} t_м d_м$, поэтому из точки *e* необходимо провести прямую $i_2 = \text{const}$ до пересечения с осью ординат i и отложить вниз от этой точки в масштабе удельной энтальпии отрезок, равный $c_{p\ \text{воды}} t_м d_м$. Это даст точку *f*. Прямая *ef* и является искомой изотермой $t_м = \text{const}$. На *id*-диаграмме линии $t_м = \text{const}$ располагаются более полого чем линии $i = \text{const}$.

В *id*-диаграмме (см. приложение 4) линии $t_м = \text{const}$ нанесены пунктирными линиями. Там же видно, что при $t = 99{,}4°$ С (что соот-

ветствует температуре насыщения при давлении $p = 99{,}3$ кПа для которого построена id-диаграмма) кривые $\varphi = \text{const}$ круто поднимаются вверх (на id-диаграмме это показано только для линий $\varphi = 5\%$ и $\varphi = 10\%$).

Обычно id-диаграммы строят для какого-то среднего атмосферного давления. Чтобы выяснить, можно ли пользоваться данной id-диаграммой для других давлений, необходимо найти зависимость основных параметров влажного воздуха от атмосферного давления.

Однако линия насыщения $\varphi = 100\%$, а также другие линии относительной влажности ($\varphi < 100\%$) при различных атмосферных давлениях не одинаковы. Объясняется это тем, что при различных давлениях в данном объеме воздуха содержится различное количество пара, т. е. $d = f(p)$ в соответствии с формулой (407).

Несмотря на это, по id-диаграмме, построенной для заданного атмосферного давления, можно рассчитать параметры влажного воздуха и для других давлений. В этом случае формулу (407) следует представить в виде

$$d = \frac{0{,}622}{(p/\varphi)\,(1/p_{\text{н}}) - 1}.$$

Из такой записи формулы вытекает, что любая кривая $\varphi = \text{const}$ на данной id-диаграмме может быть использована для любых атмосферных давлений, однако значение относительной влажности окажется различным и определится отношением p/φ. Для теплотехнических расчетов с влажным воздухом широко используются id-диаграммы. Так, например, в процессе сушки воздух предварительно подогревается в устройстве, называемом к а л о р и ф е р о м. При нагреве в калорифере влагосодержание воздуха не изменяется ($d_1 = \text{const}$), поэтому процесс нагрева в id-диаграмме изображается вертикальной прямой (прямая *1-2* на рис. 51, *б*). Процесс охлаждения воздуха происходит при постоянном влагосодержании, т. е. линия $d_3 = \text{const}$ также вертикальная прямая *3-4*. В точке *4* ненасыщенный воздух становится насыщенным ($\varphi = 100\%$), а водяной пар оказывается сухим насыщенным. При дальнейшем его охлаждении происходит конденсация, которая приводит к уменьшению влагосодержания во влажном воздухе. Условно процесс конденсации *4-5* принимается происходящим при $\varphi = 100\%$.

Количество влаги Δd, выпавшей в процессе конденсации пара, определяется разностью $\Delta d = d_3 - d_5$. Если принять, что удельная энтальпия воды равна нулю, то процесс испарения воды можно принять происходящим при постоянном значении удельной энтальпии влажного воздуха (прямая *3-6*). Действительно, если энтальпия воды равна нулю, то теплота воздуха, затраченная на испарение воды, возвратится в воздух вместе с испаренной влагой, поэтому энтальпия влажного воздуха в процессе испарения — величина постоянная. На id-диаграмме (рис. 51, *б*) дана схема определения точки росы. С уменьшением температуры ненасыщенного влажного воздуха при $d = \text{const}$ (точка *3*) увеличивается φ. При $\varphi = 100\%$ имеем состояние насыщенного влажного воздуха (точка *4*). Температуру, при которой $\varphi = 100\%$, называют т о ч к о й р о с ы.

§ 62. Смешение потоков влажного воздуха

Смешение потоков влажного воздуха также можно анализировать с помощью *id*-диаграммы. Пусть в смесительную камеру воздуха поступают два потока влажного воздуха с раходами воздуха m_1 и m_2 с соответствующими влагосодержаниями d_1 и d_2, температурами t_1 и t_2 и энтальпиями i_1 и i_2. При анализе принимается, что в смесительной камере оба потока перемешиваются при $p = \text{const}$ и без теплообмена с внешней средой. В результате из смесительной камеры выходит поток воздуха (m_m) с параметрами d_m, t_m и i_m.

Запишем уравнения материального баланса камеры для воздуха

$$m_1 + m_2 = m_m \tag{430}$$

и для воды

$$m_1 d_1 + m_2 d_2 = m_m d_m. \tag{431}$$

Таким образом,

$$d_m = (m_1 d_1 + m_2 d_2)/m_m = \\ = (m_1 d_1 + m_2 d_2)/(m_1 + m_2). \tag{432}$$

Уравнение энергетического баланса смешения в камере имеет вид

$$m_1 i_1 + m_2 i_2 = m_m i_m,$$

откуда

$$i_m = (m_1 i_1 + m_2 i_2)/m_m = (m_1 i_1 + m_2 i_2)/(m_1 + m_2). \tag{433}$$

Соотношение поступающих в камеру масс влажного воздуха $a = m_2/m_1$, следовательно, в соответствии с формулой (432) $d_m = (d_1 + a d_2)/(1 + a)$, откуда

$$a = (d_m - d_1)/(d_2 - d_m). \tag{434}$$

Перепишем формулу (433) с учетом этого соотношения, тогда $i_m = (i_1 + a i_2)/(1 + a)$, откуда

$$a = (i_m - i_1)/(i_2 - i_m). \tag{435}$$

Сопоставляя выражения (434) и (435), имеем

$$(d_m - d_1)/(d_2 - d_m) = (i_m - i_1)/(i_2 - i_m) \text{ или} \tag{436}$$
$$(i_2 - i_m)/(d_2 - d_m) = (i_m - i_1)/(d_m - d_1).$$

Следовательно, в *id*-диаграмме точка *m*, характеризующая состояние влажного воздуха после смешения, должна находиться на прямой, соединяющей точки *1* и *2*, которые характеризуют на *id*-диаграмме начальные потоки воздуха m_1 и m_2 (рис. 52, *а*). Положение точки *m* на этой прямой может быть определено при известных массовых долях смешиваемых потоков воздуха. Так как $g_1 = m_1/(m_1 + m_2)$ и $g_2 = m_2/(m_1 + m_2)$ и $g_1 + g_2 = 1$, то с учетом формулы (434) $g_1 = (d_2 - d_m)/(d_2 - d_1)$ и $g_2 = (d_m - d_1)/(d_2 - d_1)$.

Из этих формул и следует, что точка *m* (рис. 52, *а*) делит прямую смешения *1-2* в отношении $g_1 : g_2$.

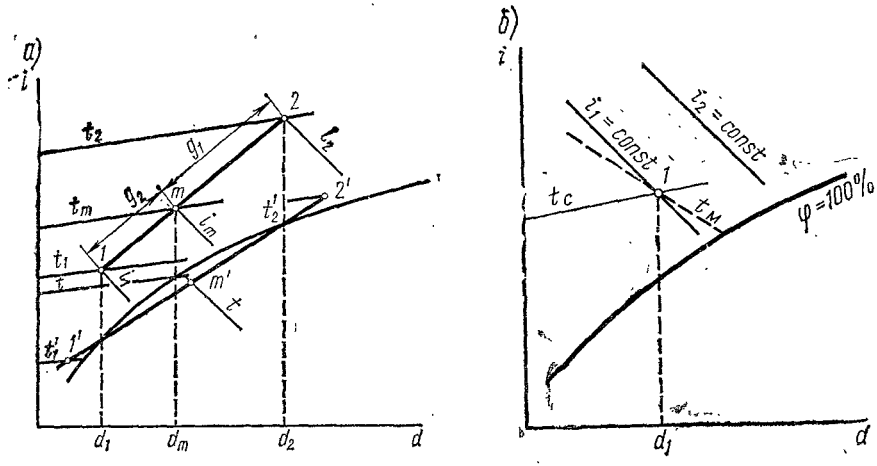

Рис. 52. Определение по *id*-диаграмме состояния влажного воздуха:
а — после смешения; *б* — по температуре сухого и мокрого термометров

Из *id*-диаграммы видно, что перед смешением могут быть взяты такие два состояния двух ненасыщенных потоков воздуха (точки *1'* и *2'*), которые при смешении приведут к образованию тумана (точка *m'* на рис. 52, *а*).

§ 63. Определение влажности воздуха по температурам мокрого и сухого термометров

Относительная влажность воздуха является одним из основных его параметров, используемых в различных технических расчетах (например, выбор режима вентиляции и др.).

Применяют четыре способа определения относительной влажности воздуха: химический, точки росы, волосяного гигрометра и психрометрический. Наиболее распространенным способом является психрометрический.

Психрометр состоит из двух одинаковых термометров. Один из них называется сухим термометром, а его показания — температурой воздуха по сухому термометру. Второй термометр обернут мокрой лентой, обеспечивающей непрерывный подвод воды к ртутному шарику, для того чтобы его поверхность была всегда влажной. Этот термометр называют мокрым термометром. Испарение влаги с поверхности шарика термометра приведет его к охлаждению, поэтому такой термометр всегда показывает более низкую температуру, чем сухой термометр.

Разность показаний термометров называется психрометрической разностью. Однако температура $t_м$, показываемая мокрым термометром, вследствие теплопередачи к термометру извне не равна истинной температуре мокрого термометра $t'_м$ ($t_м > t'_м$). Для уменьшения разности $\Delta t = t_м - t'_м$ шарик мокрого термометра обдувается возду-

хом, движущимся с достаточной скоростью. Это уменьшает влияние возможного излучения окружающих предметов на термометр. В современных психрометрах оба термометра заключены в заградительные кожухи, поверхности которых полированы. Воздух через кожухи продувается специальным вентилятором, имеющим механический или электрический привод. Показания психрометра дают возможность по *id*-диаграмме определять относительную влажность и влагосодержание влажного воздуха. Для этого необходимо определить точку *1* пересечения изотермы $t_м$ (мокрого термометра) с изотермой $t_с$ (сухого термометра), как это показано на рис. 52, *б*. Эта точка на *id*-диаграмме и определит состояние влажного воздуха в замеряемом объеме.

Если имеются показания психрометра, то определить относительную влажность φ и влагосодержание d можно также по специальным психрометрическим таблицам.

§ 64. Кондиционирование воздуха

Жизнь и деятельность человека нашего времени протекает в самых разнообразных условиях. В космических аппаратах, в подводных лодках, в глубоких шахтах, на фабриках и заводах, наконец, дома человек должен находиться в определенных условиях окружающей среды.

Рассмотрим, например, условия жизни человека на Земле. Атмосферный воздух представляет смесь сухих газов и водяного пара, т. е. является влажным воздухом. Практически неизменной остается лишь сухая часть состава воздуха. Его давление у поверхности Земли 90,6—108 кН/м^2, температура 185—333 К, относительная влажность 10—100%. В воздухе постоянно содержится пыль. Даже за городом после дождя в атмосферном воздухе содержится до 100 частиц пыли в 1 л, а в 1 л городского воздуха — до 200 000.

В настоящее время во многих отраслях промышленности практически нельзя работать без создания изолированного климата, без применения так называемого кондиционирования воздуха. *Под кондиционированием воздуха обычно понимают совокупность технических средств и способов воздействия на температуру и влажность воздуха.* Термин «кондиционирование» происходит от латинского слова conditio, что означает «условие».

При создании систем кондиционирования необходимо обеспечить определенные значения параметров воздуха, подаваемого в кондиционируемое помещение.

Работа прямоточной системы кондиционирования воздуха протекает при различных состояниях наружного воздуха, подаваемого в помещение. Поэтому при настройке систем кондиционирования предусматривается обычно несколько режимов: летний, зимний, промежуточный и др.

Для расчета параметров кондиционирования можно воспользоваться *id*-программой. Пусть, например, система кондиционирования настроена на летний режим, а точка *1* в диаграмме (рис. 53, *а*) отражает состояние наружного влажного воздуха с параметрами t_1 и d_1, точка

2 — состояние воздуха, подаваемого в помещение приточного с параметрами t_2 и d_2, а точка 3 — состояние воздуха в помещении с параметрами t_3, d_3. Если при кондиционировании применяется прямоточ-

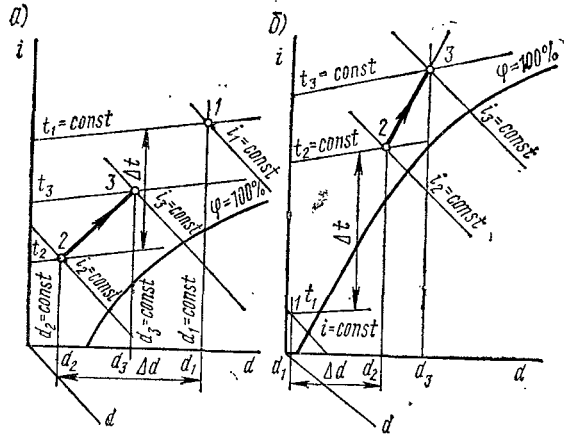

Рис. 53. Схема определения параметров влажного воздуха при кондиционировании:
а — на летнем режиме; *б* — на зимнем режиме

ная система, то весь приточный воздух поступает снаружи. Наружный воздух (точка *1*) обладает большими влагосодержанием d_1 и температурой t_1. Следовательно, для получения приточного воздуха с параметрами d_2 и t_2 необходимо уменьшить температуру от t_1 до t_2 и влагосодержание от d_1 до d_2 наружного воздуха. Это означает, что наружный воздух надо охлаждать на Δt и осушить на Δd. Воздух, поданный в помещение с параметрами t_2 и d_2, в процессе *2-3* достигает параметров воздуха в помещении (точка *3* с параметрами t_3 и d_3). Таким образом линия *2-3* изображает процесс изменения состояния воздуха в самом помещении.

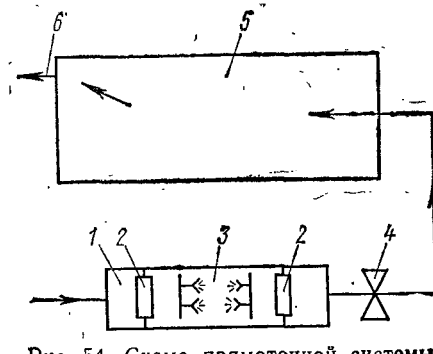

Рис. 54. Схема прямоточной системы кондиционирования воздуха

Для зимнего режима работы системы кондиционирования также можно использовать прямоточную схему. На *id*-диаграмме (рис 53, *б*) точка *1* изображает состояние наружного влажного воздуха с параметрами t_1 и d_1, а точка *3* — состояние воздуха в помещении с параметрами t_3 и d_3. Так как $t_3 > t_1$ и $d_3 > d_1$, то приточный воздух, подаваемый в помещение, необходимо нагреть на $\Delta t = t_2 - t_1$ и увлажнить на $\Delta d = d_2 - d_1$ с таким расчетом, чтобы конечные параметры воздуха в помещении стали t_3 и d_3 (точка *3*). Следовательно, линия *2-3* в *id*-

диаграмме изображает процесс изменения состояния воздуха в помещении.

Таким образом, для поддержания заданных параметров воздуха в помещении необходимо при летнем режиме его охлаждать и осушать, а при зимнем режиме — нагревать и увлажнять. Указанные процессы при кондиционировании осуществляются в аппаратах, называемых кондиционерами.

По схеме, приведенной на рис. 54, наружный воздух массой m_1 поступает в кондиционер *1*, в котором он очищается от пыли в фильтре (на схеме не показан), если в этом имеется необходимость, а затем подвергается тепловой в калориферах подогрева *2* и влажностной в оросительных камерах *3* обработкам, после чего нагнетается вентилятором *4* в помещение *5*. Одновременно из помещения с помощью вытяжной системы *6* удаляется отработавший воздух. При этом соблюдается материальный баланс: масса приточного воздуха равна массе удаляемого воздуха.

Раздел четвертый

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Глава XII
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И УРАВНЕНИЯ

§ 65. Задание состава сложной системы

Химическая термодинамика занимается анализом систем, изменение состояния которых может сопровождаться перераспределением массы между отдельными составляющими системы

Состав сложной термодинамической системы может быть выражен как количеством вещества n_i каждой из составляющих системы, так и молярными долями составляющих, представляющих собой отношение

$$r_i = n_i/\Sigma n_i, \tag{437}$$

где $\sum n_i$ — количество вещества в системе (молярные доли идеального газа численно равны объемным долям), моль.

Если составляющие системы находятся в газообразном состоянии и обладают свойствами идеального газа, то система может быть задана парциальными давлениями составляющих так, что

$$p_i = r_i p, \tag{438}$$

где p — давление смеси газов.

Иногда системы задаются концентрациями компонентов

$$c_i = n_i/V, \tag{439}$$

где V — объем системы.

Указанные величины могут быть связаны между собой следующим соотношением:

$$p_i = r_i p = n_i p/\Sigma n_i = c_i pV/\Sigma n_i. \tag{440}$$

Любая из этих величин может быть использована для выражения состава сложной системы, и поэтому все величины, зависящие от состава системы, могут быть выражены через каждую из них. Величины, характеризующие состав системы, являются наряду с давлением, температурой и объемом параметрами состояния сложной системы.

Сводное уравнение двух законов термодинамики для сложной системы имеет вид (149). Изменение химической энергии в правой части этого уравнения удобно рассматривать с точки зрения взаимодейст-

вия системы с окружающей средой в виде немеханической работы. В этом случае

$$dU_x = \sum \mu_i dn_i = -dA^{max}, \quad (441)$$

где dA^{max} — максимальное количество немеханической работы.

Знак минус означает, что работа считается положительной, если она совершается системой, т. е. если энергия системы при этом уменьшается.

Сложная термодеформационная система при химическом взаимодействии действительно часто получает третью внешнюю степень свободы. Например, в гальваническом элементе при внутреннем химическом взаимодействии имеет место внешнее электрическое взаимодействие. Следовательно, уравнения (150) могут быть представлены в виде уравнений для системы с тремя внешними степенями свободы:

$$dU = TdS - pdV - dA^{max}; \quad (442)$$

$$dI = TdS + Vdp - dA^{max}; \quad (443)$$

$$dF = -SdT - pdV - dA^{max}; \quad (444)$$

$$dG = -SdT + Vdp - dA^{max}. \quad (445)$$

Из этих уравнений следует, что при постоянстве двух соответствующих термодеформационных независимых переменных максимальное количество немеханической работы выражается изменением соответствующих характеристических функций. Так, приводится к виду при постоянных S и V уравнение (442): $dA_{SV}^{max} = -dU$; $A_{SV}^{max} = -\Delta U$;

при постоянных S и p — уравнение (443): $dA_{Sp}^{max} = -dI$; $A_{Sp}^{max} = -\Delta I$;

при постоянных T и V — уравнение (444): $dA_{TV}^{max} = -dF$; $A_{TV} = -\Delta F$;

при постоянных T и p — уравнение (445): $dA_{Tp}^{max} = -dG$; $A_{Tp}^{max} = -\Delta G$.

Так как максимальное количество немеханической работы равно изменению химической энергии сложной системы; то, изменение характеристических функций при определенных условиях (постоянстве двух соответствующих независимых переменных) выражает изменение химической энергии.

§ 66. Химический потенциал

Химический потенциал (151) чистого вещества представляет собой удельную свободную энтальпию и определяется отношением

$$\mu = (\partial G/\partial n_i)_{T,\, p,\, n \neq n_i} = G/n_i = G. \quad (446)$$

Используя уравнение состояния вещества, можно выразить химический потенциал через замеряемые величины. Действительно, при условии постоянства температуры на основании последнего уравнения (150)

$$d\mu = Vdp$$

или после интегрирования

$$\mu = \mu^0 + \int V dp, \tag{447}$$

где μ^0 — постоянная интегрирования и зависит от природы вещества и температуры. Интеграл в (447) можно взять при наличии уравнения состояния (1). Определим, воспользовавшись уравнением (64), удельный объем; подставим это выражение в уравнение (447) и проинтегрируем при $T = \text{const}$, тогда химический потенциал идеального газа

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p, \tag{448}$$

μ^0 представляет собой химический потенциал газа при данной температуре и давлении, равном единице.

Если имеется смесь идеальных назов, то каждая составляющая этой смеси характеризуется своим парциальным давлением. Поэтому уравнение (448) для i-й составляющей смеси получит вид

$$\mu_i = \mu_i^0 + R_\mu T \ln p_i, \tag{449}$$

где p_i — парциальное давление i-й составляющей.

Если воспользоваться соотношением (440) и уравнением (250) состояния смеси идеальных газов, то химический потенциал составляющей смеси можно выразить через другие характеристики состава смеси. Так, например, химический потенциал можно определить, если известна концентрация c_i составляющей. В этом случае

$$\mu_i = \mu_{ci}^0 + R_\mu T \ln c_i, \tag{450}$$

где $\mu_{ci}^0 = f(T)$.

Химический потенциал определяется также через молярную долю r_i составляющей

$$\mu_i = \mu_{ri}^0 + R_\mu T \ln r_i. \tag{451}$$

Здесь $\mu_{r_i}^0$ зависит от температуры и давления смеси и определяется суммой: $\mu_{r_i}^0 = \mu_i^0 + R_\mu T \ln p$.

Можно также найти химический потенциал, зная количество вещества n_i составляющей смеси

$$\mu_i = \mu_{n_i}^0 + R_\mu T \ln n_i, \tag{451'}$$

где $\mu_{n_i}^0 = \mu_i^0 + RT \ln (RT/V)$, т. е. зависит от температуры и объема.

§ 67. Уравнение и мера реакции

При химических превращениях вещества реагируют друг с другом в строго определенных отношениях, определяемых стехиометрическими числами компонентов реакции:

$$\begin{gathered}(\nu_1 B_1 + \nu_2 B_2 + \ldots)_н \rightleftarrows (\nu_1 B_1 + \nu_2 B_2 + \ldots)_к; \\ \sum (\nu B)_н = \sum (\nu B)_к.\end{gathered} \tag{452}$$

Здесь B_1, B_2, ... — реагирующие вещества; ν_1, ν_2, ... — стехиометрические числа компонентов 1, 2, ..., показывающие, в каких соотношениях изменяются количества веществ в реакции. Индекс «н» относит-

ся к начальным веществам реакции (левая сторона уравнения реакции), а индекс «к» соответствует конечным веществам или продуктам реакции (правая сторона уравнения реакции).

При химических превращениях изменения количества реагирующих компонентов пропорциональны их стехиометрическим числам:

$$dn_1/\nu_1 = dn_2/\nu_2 = \ldots = d\xi. \quad (453)$$

Величина $d\xi$ характеризует степень изменения состава системы при химической реакции и может быть названа мерой реакции (иногда — числом пробегов реакции). Отсюда изменение количества вещества может быть получено через меру реакции:

$$dn_i = \nu_i d\xi \text{ или } \Delta n_i = \nu_i \Delta\xi. \quad (454)$$

Уравнения химических реакций записываются так, чтобы в левой части равенства стояли вещества, количество которых уменьшается в ходе реакции, а в правой части — вещества, возникающие в результате реакции. Мера реакции положительна, поэтому стехиометрические числа компонентов левой части уравнения реакции необходимо считать отрицательными, а правой части уравнения — положительными, т. е. $\nu_н < 0$, $\nu_к > 0$. Следует, однако, отметить, что иногда правило знаков для стехиометрических коэффициентов принимается противоположное.

§ 68. Химические превращения. Уравнения Гиббса — Гельмгольца

Химические превращения принято рассматривать при условиях постоянства температуры и давления ($T = \text{const}$, $p = \text{const}$) и постоянства температуры и объема ($T = \text{const}$, $V = \text{const}$). Поэтому в химической термодинамике используются только две характеристические функции, для которых данные параметры входят в число независимых переменных. К этим функциям относятся свободная энергия F и свободная энтальпия G, но используется чаще свободная энтальпия, так как в подавляющем большинстве случаев реакции рассматриваются при условии $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$. Эти условия наиболее удобны для анализа, так как в этом случае любая экстенсивная функция состояния сложной системы, представляющей собой смесь идеальных газов, может быть представлена в виде суммы

$$G = \Sigma G_i n_i, \quad (455)$$

где G — экстенсивное свойство системы; G_i — молярное значение функции для i-й составляющей системы при определенных T и p; n_i — количество вещества i-й составляющей в системе.

Изменение экстенсивной функции состояния смеси идеальных газов при изменении ее состояния в процессе при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ составит

$$\Delta G = \Sigma G_i \Delta n_i, \quad (456)$$

где Δn_i — изменение количества вещества i-й составляющей.

Изменения функций состояния при химических превращениях обычно относятся к мере реакции. Подставив уравнение (454) в выражение (456) и разделив изменение функции на меру реакции, получим

$$\Delta G = \Sigma G_i \nu_i. \qquad (457)$$

Изменение функции состояния, найденное из этого выражения, отнесено к количеству вещества, участвующего в реакции, равному стехиометрическому числу ν_i этого (i-го) компонента в уравнении реакции. При необходимости определить молярное изменение функции относительно одного из веществ, участвующих в реакции, например вещества A, нужно полученное выражение разделить на стехиометрическое число ν_A этого компонента в уравнении реакции

$$\Delta G = \Sigma G_i \, (\nu_i/\nu_A).$$

Молярные изменения функции состояния при химических превращениях приведены в справочных таблицах. Табличное значение относится одновременно к определенным количествам других веществ, участвующих в данной реакции, равным соответственно стехиометрическим числам этих веществ в уравнении реакции при условии, что стехиометрическое число компонента, относительно которого дается молярное изменение функции, в этом уравнении равно единице.

Сказанное свидетельствует о том, что мера реакции, к которой относятся изменения функций при химических реакциях, зависит от абсолютного значения стехиометрических чисел компонентов, принятых в уравнении реакции. Обычно уравнение реакции записывается так, что стехиометрическое число по крайней мере одного из веществ в нем равно единице. В таком случае изменение функции состояния, отнесенное к мере реакции и определяемое уравнением (457), получается и молярным относительно вещества, стехиометрическое число которого в уравнении реакции равно единице.

В соответствии с условиями, при которых рассматриваются химические превращения, в химической термодинамике используются два уравнения. Одно из этих уравнений, связывает внутреннюю энергию U со свободной энергией F, а другое — энтальпию I со свободной энтальпией G. Подставив $S = -(\partial F/\partial T)_V$ в соотношение (50), имеем

$$U = F - T \, (\partial F/\partial T)_V. \qquad (458)$$

Подставив $S = -(\partial G/\partial T)_p$ в соотношение (52), имеем

$$I = G - T \, (\partial G/\partial T)_p. \qquad (459)$$

Уравнения (458) и (459) называются уравнениями Гиббса—Гельмгольца [12].

Глава XIII
ТЕРМОХИМИЯ

§ 69. Тепловые эффекты ревкций

В термохимии рассматриваются тепловые эффекты, которые сопровождают химические реакции. Этот раздел химической термодинамики основывается на первом законе термодинамики. Так как химические превращения принято рассматривать при условии постоянства температуры и объема в системе (T, V = const) или при условии постоянства температуры и давления (T, p = const), то тепловые эффекты рассмотрим применительно к этим условиям.

Используя основное уравнение термодинамики (442) для обратимых процессов, в котором изменение химической энергии представлено в виде максимальной немеханической работы (знак max далее опущен), можно для условия T, V = const записать

$$\Delta U_{TV} = Q_{TV} - A_{TV}, \qquad (460)$$

где Q_{TV} — количество теплоты, которым система обменивается с окружающей средой в равновесном процессе перераспределения массы при T, V = const, отнесенное к мере реакции; A_{TV} — максимальное количество немеханической работы, которое может быть получено от системы при равновесном процессе перераспределения массы, отнесенное к мере реакции.

Если процесс перераспределения массы необратимый, то в соответствии со вторым законом термодинамики немеханическая работа превратится в теплоту и в этом случае количество теплоты будет равно изменению внутренней энергии ΔU_{TV} сложной системы. Количество теплоты, равное изменению внутренней энергии сложной системы при неравновесном процессе перераспределения массы при T, V = const, называется тепловым эффектом реакции; при этих условиях $\Delta U_{TV} = Q_V$.

В процессе T, V = const количество немеханической работы выражается через изменение свободной энергии, поэтому разницу между тепловым эффектом ΔU_{TV} и количеством теплоты в равновесном процессе T, V = const можно представить в виде

$$\Delta U_{TV} - Q_{TV} = -A_{TV} = \Delta F_{TV}. \qquad (461)$$

Используя уравнение (443) для равновесных процессов, можно по аналогии с предыдущим для условия T, p = const записать

$$\Delta I_{Tp} = Q_{Tp} - A_{Tp}, \qquad (462)$$

где Q_{Tp} и A_{Tp} — соответственно количество теплоты и максимальная немеханическая работа в равновесном процессе при T, p = const, отнесенные к мере реакции. Если процесс перераспределения массы необратимый, то немеханическая работа превратится в теплоту и количество теплоты в этом случае будет равно изменению энтальпии ΔI_{Tp} сложной системы.

Количество теплоты, равное изменению энтальпии сложной системы при необратимом процессе перераспределения массы при T, p = const, называется тепловым эффектом реакции; при этих условиях $Q_p = \Delta I_{Tp}$.

Имея в виду, что в процессе T, p = const немеханическая работа выражается через изменение свободной энтальпии, разницу между тепловым эффектом $\Delta I_{T,p}$ и количеством теплоты в рассматриваемом равновесном процессе можно представить в виде

$$\Delta I_{Tp} - Q_{Tp} = -A_{Tp} = \Delta G_{Tp}. \qquad (463)$$

Таким образом, под тепловым эффектом реакции понимается количество теплоты, выделяемое или поглощаемое системой при наличии в ней химических реакций при постоянных температуре и объеме (T, V = const) или температуре и давлении (T, p = const). При этом между системой и окружающей средой кроме теплового возможно только механическое взаимодействие. Это значит, что процесс химического взаимодействия внутри системы протекает необратимо. В результате этого химическая энергия, которая в случае равновесности процесса перераспределения массы могла бы быть передана системой в форме немеханической работы, превращается в теплоту.

Молярные тепловые эффекты реакций, приводимые в справочных таблицах, относятся к одному из веществ, участвующих в реакции. Это значение теплового эффекта (изменение функции состояния) одновременно относится к определенным количествам других веществ, численно равным их стехиометрическим числам в уравнении реакции при условии, что стехиометрическое число табличного компонента в уравнении равно единице. Например, молярный тепловой эффект реакции $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$, даваемый на 1 кмоль H_2O, одновременно относится к 1/2 кмоля O_2. Это значит, что табличное значение теплового эффекта представляет собой тепловой эффект химической реакции, отнесенный к мере реакции, при условии, что мера реакции численно равна изменению количества вещества, на 1 кмоль которого дается тепловой эффект.

Следует обратить внимание на то, что часто в термохимии для количества теплоты принимают противоположное правило знаков по сравнению с принятым в технической термодинамике, а именно; теплота, подведенная к системе, рассматривается как отрицательная, а отведенная — как положительная. Если тепловые эффекты с таким правилом знаков обозначить $\bar{Q}_V$ и $\bar{Q}_p$ соответственно условиям T, V = const и T, p = const, то $\Delta U_{TV} = Q_V = -\bar{Q}_V$; $\Delta I_{Tp} = Q_p = -\bar{Q}_p$.

Химические реакции, которые сопровождаются выделением теплоты ($\Delta U < 0$ или $\Delta I < 0$), т. е. при которых теплота должна быть отведена от системы для того, чтобы конечные продукты имели ту же температуру, что и начальные, называются экзотермическими. Реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты, называются эндотермическими.

Так как в химической термодинамике приходится иметь дело с процессами T, $V = \text{const}$ и T, $p = \text{const}$, в которых температура постоянна, то для упрощения записи индекс T при немеханической работе обычно опускают. При изменениях характеристических функций в этих процессах часто опускают все индексы, так как используются разные характеристические функции, а именно U и F при T, $V = \text{const}$ и I и G при T, $p = \text{const}$. Тепловые эффекты реакций часто называют в соответствии с типом реакции. Например, тепловой эффект образования, сгорания, диссоциации и т. п.

Связь между тепловым эффектом ΔU реакции при постоянном объеме и тепловым эффектом ΔI при постоянном давлении может быть представлена в виде суммы:

$$\Delta I = \Delta U + \Delta (pV).$$

Свойства идеального газа дают возможность представить связь между ΔU и ΔI в более простом виде. Из уравнения состояния смеси идеальных газов $pV = \Sigma n_i R_\mu T$ следует, что в любом процессе $T = \text{const}$ в сложной системе имеет место равенство

$$\mathrm{d}\,(pV) = \mathrm{d}\,(\Sigma n_i R_\mu T) = R_\mu T \Sigma \mathrm{d}n_i, \tag{464}$$

где $\Sigma \mathrm{d}n_i$ — изменение количества газообразных веществ в процессе реакции. С учетом уравнения (454)

$$\mathrm{d}\,(pV) = R_\mu T \Sigma \nu_i \mathrm{d}\xi \quad \text{или} \quad \Delta\,(pV) = R_\mu T \Sigma \nu_i \Delta\xi.$$

Относя это уравнение к мере реакции, получим

$$\Delta\,(pV) = R_\mu T \Sigma \nu_i. \tag{465}$$

Так как в правой части этого уравнения нет других параметров, кроме температуры, то оно справедливо для обоих процессов. Действительно, для T, $V = \text{const}$ $\Delta\,(pV) = V\Delta p = R_\mu T \Sigma \nu_i$ и для T, $p = \text{const}$ $\Delta\,(pV) = p\Delta V = R_\mu T \Sigma \nu_i$. Используя уравнение (465), связь между ΔI и ΔU можно представить в виде суммы:

$$\Delta I = \Delta U + R_\mu T \Sigma \nu_i. \tag{466}$$

Выражение $\Sigma \nu_i$ связано с использованием уравнения состояния идеального газа, поэтому оно включает только стехиометрические числа газообразных составляющих реакции, а выражение $\Sigma \nu_i$ относится только к газообразным составляющим. Для всех реакций, для которых $\Sigma \nu_i = 0$, тепловые эффекты ΔU и ΔI одинаковы.

Важное практическое значение уравнения (466) заключается в том, что оно позволяет определить ΔI для многих реакций горения, для которых тепловые эффекты обычно находят при постоянном объеме. Так как фазовые превращения, так же как и химические, сопровождаются выделением или поглощением теплоты, то при оценке тепловых эффектов химических реакций необходимо учитывать фазовые состояния веществ, поэтому термохимические уравнения должны содержать указания на агрегатное состояние реагентов и продуктов реакции, а для твердых веществ — указание на модификацию (если они могут существовать в различных кристаллических модификациях).

§ 70. Закон Гесса

Тепловой эффект реакции выражается через изменение функции состояния, поэтому определяется только начальным и конечным состояниями системы и не зависит от промежуточных химических состояний, через которые система проходит. Следовательно, если из определенных реагентов (определенного начального состояния) с помощью различных промежуточных химических реакций получены определенные конечные продукты, то можно утверждать, что независимо от рода промежуточных реакций суммарный тепловой эффект этих превращений одинаков.

Независимость теплового эффекта реакции от промежуточных стадий, являющаяся следствием первого закона термодинамики, была

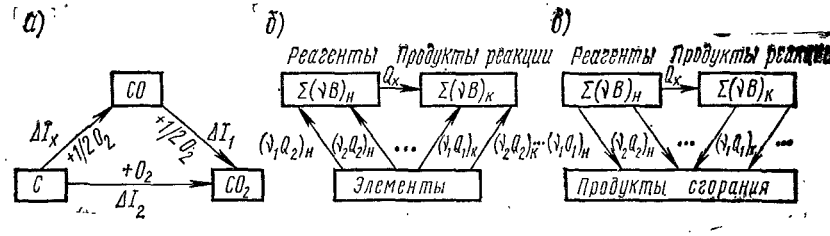

Рис. 55. К определению теплового эффекта реакции:

а — $C + 1/2O_2 = CO$; *б* — на основе тепловых эффектов образования веществ, принимающих участие в реакции; *в* — на основе тепловых эффектов сгорания веществ, принимающих участие в реакции

установлена впервые Гессом (1840). Закон Гесса справедлив для реакций, протекающих при условиях T, $V = \text{const}$ или T, $p = \text{const}$.

На основании закона Гесса термохимические уравнения можно складывать и вычитать подобно алгебраическим. Практическое значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет вычислить тепловые эффекты таких реакций, для которых они непосредственно не могут быть измерены. Например, тепловой эффект ΔI_x реакции $C + 1/2O_2 = CO$ нельзя определить непосредственным измерением, так как одновременно с этой реакцией всегда идет реакция образования CO_2. Для вычисления теплового эффекта ΔI_x следует использовать тепловые эффекты реакций:

$$CO + 1/2O_2 = CO_2;\ \Delta I_1 = -284\,000 \text{ Дж/моль};$$

$$C + O_2 = CO_2;\ \Delta I_2 = -394\,000 \text{ Дж/моль}.$$

В соответствии с законом Гесса (рис. 55, *а*)

$$\Delta I_x = \Delta I_2 - \Delta I_1 = 284\,000 - 394\,000 =$$

$$= -110\,000 \text{ Дж/моль}.$$

Запись химической реакции с указанием теплового эффекта реакции получила название термохимического уравнения. Например, термохимическое уравнение сгорания оксида углерода

$$CO + {}^1/_2O_2 = CO_2 + \Delta I, \text{ или } CO + {}^1/_2O_2 = CO_2 - 284\,000.$$

Это уравнение показывает, что при образовании 1 кмоля углекислоты выделяется 284 000 кДж теплоты.

§ 71. Тепловые эффекты образования и сгорания веществ

Тепловой эффект химического соединения — это тот эффект, которым сопровождается образование вещества из элементов при T, $V = \text{const}$ (ΔU) или T, $p = \text{const}$ (ΔI). Так как тепловой эффект реакции зависит от физического состояния реагирующих веществ и от условий, при которых протекает реакция, то для сравнения и систематизации тепловых эффектов реакций введено понятие стандартного состояния (стабильное состояние вещества при температуре $T = 298$ К и давлении $p = 0{,}1012$ МПа).

При определении тепловых эффектов образования веществ полагают, что элементы реакции находятся в стандартных состояниях. Величины, относящиеся к стандартному состоянию, обычно помечаются индексами, например S^0_{298}.

В термохимии принято считать энтальпии всех элементов равными нулю при стандартных условиях. Так как теплота образования соединения представляет собой разность между энтальпией соединения и энтальпией элементов, из которых оно состоит, а энтальпия элементов принята равной нулю, то, следовательно, теплоту образования можно полагать равной энтальпии соединения.

Используя закон Гесса, можно получить выражение для определения теплового эффекта реакции через молярные тепловые эффекты образования реагентов и продуктов реакции (рис. 55, *б*):

$$Q_x = \Sigma\,(\nu Q_{обр})_к - \Sigma\,(\nu Q_{обр})_н,$$

где Q_x — тепловой эффект реакции $\Sigma\,(\nu B)_н = \Sigma\,(\nu B)_к$; $(Q_{обр})_н$ — молярный тепловой эффект образования реагента (исходное вещество); $(Q_{обр})_к$ — молярный тепловой эффект образования продукта (конечное вещество).

С учетом знаков стехиометрических коэффициентов, принятых выше, уравнение

$$Q_x = \Sigma \nu Q_{обр} \qquad (467)$$

дает тепловой эффект реакции безотносительно к веществу, т. е. тепловой эффект реакции получается отнесенным к мере реакции и следовательно, это тепловой эффект ν молей вещества, принимающего участие в реакции в соответствии с уравнением. Если необходимо получить молярный тепловой эффект определенного вещества реакции, то необходимо разделить тепловой эффект реакции на стехиометрическое число ν этого компонента в уравнении реакции.

Приведенное выше уравнение может быть представлено в виде

$$\Delta U_x = \Sigma \nu \Delta U_{обр} \text{ при } T,\ V = \text{const};$$

$$\Delta I_x = \Sigma \nu \Delta I_{обр} \text{ при } T,\ p = \text{const}.$$

Горение представляет собой процесс быстрого окисления вещества, сопровождающийся высвобождением значительной химической энергии и, как следствие этого, существенным повышением температуры веществ в реакции. Горючими элементами топлив являются углерод, водород и сера. Так как процент серы в топливе очень мал, то практически в качестве горючих элементов можно рассматривать углерод и водород.

Тепловой эффект сгорания зависит от условий, при которых он получен (при T, V = const или T, p = const) Молярный тепловой эффект, сопровождающий полное сгорание соединения при температуре T = 298 К и давлении p = 0,1012 МПа, называется стандартным тепловым эффектом сгорания. Стандартные теплоты сгорания органических соединений обычно содержатся в таблицах. Эти данные могут быть использованы для определения тепловых эффектов реакций.

Выражение для определения теплового эффекта реакции на основе молярных тепловых эффектов сгорания реагентов и продуктов этой реакции может быть получено с помощью закона Гесса (рис. 55, *в*).

$$Q_x = \Sigma\ (\nu Q_{сг})_н - \Sigma\ (\nu Q_{сг})_к,$$

где $(Q_{сг})_н$ — молярный тепловой эффект сгорания реагента; $(Q_{сг})_к$ — молярный тепловой эффект сгорания продукта реакции. С учетом знаков стехиометрических чисел

$$Q_x = -\Sigma \nu Q_{сг}. \qquad (468)$$

Это выражение можно записать как

$$\Delta U_x = -\Sigma \nu \Delta U_{сг} \text{ при } T,\ V = \text{const};$$

$$\Delta I_x = -\Sigma \nu \Delta I_{сг} \text{ при } T,\ p = \text{const}.$$

§ 72. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры (уравнение Кирхгофа)

В соответствии с выражением $(\partial I/\partial T)_p = C_p$ зависимость теплового эффекта ΔI реакции от температуры можно представить в дифференциальной форме:

$$(\partial \Delta I/\partial T)_p = \Delta C_p, \qquad (469)$$

где ΔC_p — изменение теплоемкости сложной системы.

Это уравнение называется уравнением Кирхгофа Правая часть уравнения (469) представляет собой изменение теплоемкости сложной системы в химической реакции. При условии T, p = const изменение теплоемкости (экстенсивное свойство) на основании уравнений (456) и (454) можно представить через молярные теплоемкости веществ $\Delta C_p = \Sigma C_{pi} \Delta n_i = \Sigma C_{pi} \nu_i \Delta \xi$. Если отнести к мере реакции, то в соответствии с уравнением (457) $\Delta C_p = \Sigma C_{pi} \nu_i = \Sigma\ (C_p \nu)_к - \Sigma\ (C_p \nu)_н$

Таким образом, зависимость теплового эффекта ΔI реакции от температуры, отнесенная к мере реакции,

$$(\partial \Delta I/\partial T)_p = \Sigma C_{pi}\nu_i, \tag{470}$$

где C_{pi} — молярная теплоемкость вещества.

По аналогии с предыдущим, $(\partial U/\partial T)_V = C_V$, поэтому зависимость теплового эффекта ΔU реакции при T, V — const от температуры может быть представлена в виде

$$(\partial \Delta U/\partial T)_V = \Delta C_V. \tag{471}$$

Для реакции веществ в идеально-газовом состоянии это выражение может быть представлено через молярные теплоемкости веществ, так как теплоемкость C_V идеальных газов (как и C_p) не зависит от давления и объема, а зависит только от температуры, поэтому молярные теплоемкости C_V составляющих не изменяются в обоих процессах (T, p = const и T, V = const). Следовательно, для реакции с идеальными газами зависимость теплового эффекта от температуры может быть представлена аналогично выражению (470) в виде

$$(\partial \Delta U/\partial T)_V = \Sigma C_{Vi}\,\nu_i = \Sigma\,(C_V\nu)_{\text{к}} - \Sigma\,(C_V\nu)_{\text{н}}. \tag{472}$$

Используя общее обозначение Q для тепловых эффектов ΔU и ΔI, уравнения (470) и (472) для идеального газа можно объединить:

$$\mathrm{d}Q/\mathrm{d}T = \Delta C = \Sigma C\nu. \tag{473}$$

Из уравнения (473) следует, что знак производной $\mathrm{d}Q/\mathrm{d}T$ определяется знаком разности теплоемкостей ΔC: при $\Delta C > 0$ $\mathrm{d}Q/\mathrm{d}T > 0$, и наоборот. Отсюда характер зависимости теплового эффекта от температуры определяется характером зависимостей суммарных теплоемкостей реагентов и продуктов реакции от температуры. Если суммарная теплоемкость продуктов реакции больше суммарной теплоемкости реагентов ($\Delta C > 0$), то величина теплового эффекта этой реакции увеличивается с повышением температуры. Если суммарная теплоемкость продуктов реакции меньше суммарной теплоемкости реагентов ($\Delta C < 0$), то тепловой эффект такой реакции уменьшается с увеличением температуры. И наконец, если продукты реакции и реагенты имеют одинаковую суммарную теплоемкость, то тепловой эффект реакции не зависит от температуры.

Интегрирование уравнения (473) в пределах температур $T_1 - T_2$ дает выражение для определения теплового эффекта реакции при одной температуре, если известен эффект при другой температуре

$$Q_2 = Q_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C\mathrm{d}T = Q_1 + \int_{T_1}^{T_2} \nu C\mathrm{d}T, \tag{474}$$

где Q_1 и Q_2 — тепловые эффекты реакции при двух разных температурах. Для интегрирования уравнения (474) необходимо располагать зависимостями теплоемкости от температуры для всех веществ, участвующих в реакции. Зависимость молярных теплоемкостей C_p и C_V от температуры для многих веществ может быть представлена в виде

суммы $C = \alpha + \beta T + \gamma T^2$, поэтому изменение молярной теплоемкости системы

$$\Delta C = \Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2, \qquad (475)$$

где $\Delta\alpha = \Sigma\nu\alpha$; $\Delta\beta = \Sigma\nu\beta$; $\Delta\gamma = \Sigma\nu\gamma$.

Подстановка выражения (475) в уравнение (474) и интегрирование дают

$$Q_2 = Q_1 + \Delta\alpha\,(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}\Delta\beta\,(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}\Delta\gamma\,(T_2^3 - T_1^3). \qquad (476)$$

Интегрируя уравнение (473) с учетом выражения (475) в пределах температур 0 — T, можно получить выражение для теплового эффекта при любой температуре

$$Q = Q_0 + \Delta\alpha T + \frac{1}{2}\Delta\beta T^2 + \frac{1}{3}\Delta\gamma T^3. \qquad (477)$$

Здесь Q_0 — постоянная интегрирования, не являющаяся тепловым эффектом при какой-либо температуре; ее можно было бы рассматривать как тепловой эффект при абсолютном нуле, если бы зависимости теплоемкости от температуры для всех веществ, участвующих в реакции , входящие в выражение (475), были справедливы вплоть до абсолютного нуля; Q_0 можно определить, если известно значение теплового эффекта при какой-либо температуре.

Уравнения (476) и (477) одинаково справедливы как для условия T, V = const, так и для условия T, p = const. В первом случае $Q = Q_V = \Delta U$, а $C = C_V$, во втором $Q = Q_p = \Delta I$, а $C = C_p$.

Тепловой эффект может быть определен с помощью значений средних теплоемкостей, как это следует из выражения

$$Q_2 = Q_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C\,dT = Q_1 + \Delta\overline{C}\,\Big|_{T_1}^{T_2}(T_2 - T_1)$$

где

$$\Delta\overline{C}\,\Big|_{T_1}^{T_2} = \Sigma\,(\nu\overline{C})_{\text{к}}\,\Big|_{T_1}^{T_2} - \Sigma\,(\nu\overline{C})_{\text{н}}\,\Big|_{T_1}^{T_2}.$$

§ 73. Зависимость теплового эффекта от агрегатного состояния веществ

Фазовые превращения сопровождаются выделением или поглощением скрытой теплоты превращения, представляющей собой разность молярной энтальпии двух рассматриваемых фаз при соответствующих температуре и давлении. Часто при оценке тепловых эффектов реакции возникает необходимость учитывать скрытые теплоты фазовых превращений. Например, часто требуется знать тепловой эффект реакции, когда одно (или более) вещество находится в физическом состоянии, отличном от обычного. В этом случае должна быть сделана необходимая корректировка.

Можно получить уравнение, учитывающее влияние агрегатного состояния составляющих реакции на тепловой эффект. Для этого

проведем реакцию при постоянных T и p между веществами в жидком состоянии (процесс *1-4*, рис. 56) следующим образом. Сначала испарим реагенты при давлениях, соответствующих давлениям насыщения при данной температуре (процесс *1-2*). Затем проведем реакцию между газообразными веществами при данных температуре и давлении (процесс *2-3*). После этого сконденсируем пары продуктов реакции при давлениях насыщения, соответствующих данной температуре (процесс *3-4*). Учитывая, что энтальпия является функцией состояния, получим

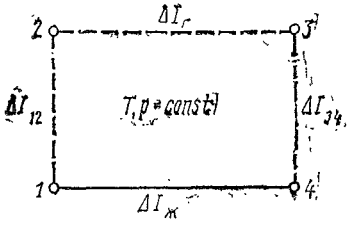

Рис. 56. К определению характера зависимости теплового эффекта от агрегатного состояния участвующих в реакции веществ

$$\Delta I_{ж} = \Delta I_{12} + \Delta I_{г} + \Delta I_{34},$$

где $\Delta I_{ж}$ и $\Delta I_{г}$ — тепловой эффект реакции между жидкими и газообразными веществами; $\Delta I_{12} = (\Delta I_{исп})_{н}$ — тепловой эффект испарения исходных веществ; $\Delta I_{34} = (\Delta I_{конд})_{к}$ — тепловой эффект конденсации продуктов реакции. Тепловые эффекты испарения и конденсации можно представить через скрытые теплоты парообразования так, что

$$\Delta I_{12} = (I'' - I')_{н} = \Sigma\,(\nu r)_{н};$$

$$\Delta I_{34} = -(I'' - I')_{к} = -\Sigma\,(\nu r)_{к}.$$

Отсюда общий тепловой эффект, связанный с испарением и конденсацией веществ, участвующих в реакции,

$$\Delta I_{фп} = \Delta I_{12} + \Delta I_{34} = \Sigma\,(\nu r)_{н} - \Sigma\,(\nu r)_{к} = -[\Sigma\,(\nu r)_{к} - \Sigma\,(\nu r)_{н}].$$

С учетом правила знаков для стехиометрических чисел $\Delta I_{фп} = -\Sigma \nu r$. Следовательно,

$$\Delta I_{ж} = \Delta I_{г} - \Sigma \nu r. \qquad (478)$$

Таким образом, тепловой эффект реакции между жидкими веществами может быть представлен через тепловой эффект между газообразными веществами.

Глава XIV
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

§ 74. Условия химического равновесия. Закон действующих масс

Любая химическая реакция в зависимости от условий может протекать самопроизвольно как в прямом, так и в обратном направлении и поэтому является обратимой с химической точки зрения. К условиям, которые могут влиять на направление химического процесса, относятся начальные концентрации реагирующих веществ (исходных веществ и продуктов реакции), температура и давление. Реакция самопроизвольно протекает до тех пор, пока не будет достигнуто химическое раз-

новесие между реагирующими веществами, при котором состав смеси с течением времени при неизменных условиях не меняется.

Таким образом, химическое равновесие является динамическим равновесием. На примере реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ при $T = 717$ К (рис. 57) видно, что независимо от того, что взято в качестве исходных продуктов (смесь водорода и иода или иодистый водород), примерно через 2 ч система придет в одно и то же состояние равновесия с количеством реагирующих веществ, определяемым соотношением 78% HI, 11% H_2 и 11% I_2. Многие химические реакции при соответствующих условиях протекают до фактического завершения, т. е. после реакции практически получаются только продукты реакции. Однако даже в этих реакциях достигается состояние равновесия и обратные реакции имеют место, хотя и с весьма малой степенью превращения.

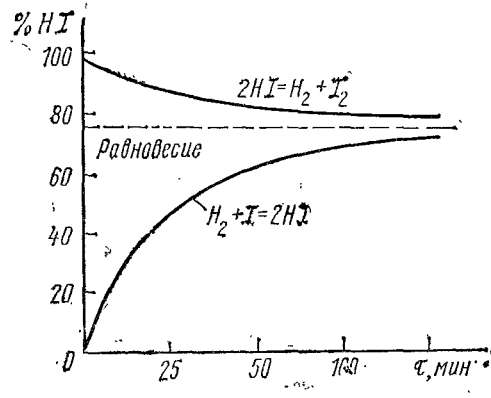

Рис. 57. Динамическое равновесие в реакции между H_2, I_2 и HI при температуре $T = 717$ К

Средствами термодинамики на основе второго закона можно найти условия химического равновесия, выразить их через величины, определяющие состояние системы, и выяснить влияние на них температуры и давления. Зная равновесное состояние сложной системы при определенных условиях, можно определить максимально возможную (равновесную) степень превращения.

Условие химического равновесия можно получить, используя уравнение (452) равновесия сложной системы совместно с условием перераспределения массы при химических превращениях, которое определяется стехиометрическим уравнением реакции. Изменения количества вещества составляющих при этом выражаются уравнением (454).

Подставляя это в уравнение равновесия (452) и относя к мере реакции, можно получить условие химического равновесия

$$\Sigma \nu_i \mu_i = 0. \qquad (479)$$

Число таких уравнений в условиях химического равновесия сложной системы равно числу химических реакций, которые одновременно могут протекать в ней.

Условия химического равновесия позволяют свести проблему равновесия к определению химического потенциала (стехиометрические коэффициенты известны из уравнения реакции).

Выражение, устанавливающее количественное соотношение между веществами в момент равновесия, носит название закона действующих масс. Впервые закон действующих масс был установлен норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге (1864) на основе кинетического рассмот-

рения идеальных газов. Аналитическое выражение закона действующих масс может быть получено, если подставить выражение (449) для химического потенциала составляющей смеси идеальных газов в условие химического равновесия (479):

$$\Sigma \nu_i R_\mu T \ln p_i + \Sigma \nu_i \mu_i^0 = 0,$$

откуда

$$\Sigma \nu_i \ln p_i = -\Sigma \nu_i \mu_i^0 / (R_\mu T).$$

Учитывая, что μ_i^0 является функцией температуры, выражение закона действующих масс можно предствить в виде

$$\ln K_p = \Phi (T), \tag{480}$$

где

$$K_p = (p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \ldots)_к / (p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \ldots)_н = \Pi p_i^{\nu_i}; \tag{481}$$

$\Phi (T) = -\Sigma \nu_i \mu_i^0 / (R_\mu T)$; p_i — парциальные давления составляющих системы в момент равновесия.

Имея в виду, что изменение характеристической функции, отнесенное к мере реакции, выражается в виде $\Delta G = \Sigma \nu \mu$, можно записать

$$\Phi (T) = -\frac{\Delta G^0}{R_\mu T}, \tag{482}$$

где $\Delta G^0 = -\Sigma \nu_i \mu_i^0$ — уменьшение свободной энтальпии системы при переходе ее из состояния, в котором каждая из составляющих находится при парциальном давлении, равном, принятой единице, в состоянии равновесия (так называемое стандартное химическое сродство).

Из уравнения (481) следует, что при постоянной температуре K_p — величина постоянная. Эта постоянная получила название константы равновесия реакции. Константа K_p связывет между собой парциальные давления веществ в системе. Но константа равновесия может быть выражена и через другие характеристики состава — мольно-объемные концентрации c_i, молярные доли r_i, количества веществ n_i. С помощью уравнения (440) можно получить соотношением между константами равновесия K_p, K_c, K_r и K_n:

$$K_p = K_c (R_\mu T)^{\Sigma\nu} = K_r p^{\Sigma\nu} = K_n (R_\mu T/V)^{\Sigma\nu} = K_n (p/\Sigma n_i)^{\Sigma\nu}, \tag{483}$$

где $K_c = \Pi c_i^{\nu_i}$, $K_r = \Pi \gamma_i^{\nu_i}$, $K_n = \Pi n_i^{\nu_i}$ — константы равновесия, выраженные соответственно через концентрации, молярные доли и количества веществ. Имея в виду, что константа равновесия является функцией только температуры, из полученного соотношения можно заключить, что константа равновесия K_c также зависит только от температуры: $K_c = f (T)$; константа равновесия K_r зависит от температуры и давления (или объема): $K_r = \varphi (T, p)$; константа равновесия K_n зависит от температуры и объема (или давления): $K_n = \varphi (T, V)$.

Выражение (483) показывает, что в тех случаях, когда реакция не сопровождается изменением количества газообразных составляющих ($\Sigma \nu_i = 0$), $K_p = K_c = K_r = K_n$.

Закон действующих масс полученный выше, справедлив только для реакций с веществами, подчиняющимися законам идеальных газов. Для реальных веществ закон действующих масс может быть использован, если в выражениях для констант равновесия применены летучести или активности составляющих смеси. Однако при решении многих теплоэнергетических задач нет необходимости использовать понятие летучести и активности, так как большинство газообразных веществ могут считаться подчиняющимися законам идеальных газов. На практике обычно пользуются константами равновесия K_p и K_c.

§ 75. Применение констант равновесия

Форма записи констант равновесия связана с правилом знаков для стехиометрических чисел и формой записи уравнения реакции. Для одной и той же реакции в зависимости от формы записи уравнения реакции константа равновесия имеет совершенно различные значения. Например, при температуре $T = 723$ К для реакции между H_2 и N_2

$$3/2H_2 + 1/2N_2 = NH_3, \quad K_1 = c_{NH_3}/(c_{H_2}^{3/2}\, c_{N_2}^{1/2}) = 0{,}00649;$$
$$3H_2 + N_2 = 2NH_3, \quad K_2 = K_1^2 = 0{,}421 \cdot 10^{-4}.$$

Это следует учитывать при использовании в расчетах значений констант равновесия.

Константы равновесия сложных реакций можно выразить через константы равновесия простых реакций, из которых может быть скомбинирована сложная. Пусть, например, имеются константы равновесия для двух реакций:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl, \quad K_p' = p_{HCl}^2/(p_{H_2}\, p_{Cl_2});$$
$$2H_2O = 2H_2 + O_2, \quad K_p'' = p_{H_2}^2\, p_{O_2}/p_{H_2O}^2.$$

С их помощью можно определить константу равновесия реакции

$$4HCl + O_2 = 2Cl_2 + 2H_2O, \quad K_p = p_{H_2O}^2\, p_{Cl_2}^2/(p_{HCl}^4\, p_{O_2}).$$

Таким образом, связь между константами может быть представлена в виде отношения $K_p = 1/(K_p' K_p'')$. Если же известны константы равновесия для реакции H_2 и CO с кислородом

$$H_2 + 1/2O_2 = H_2O, \quad K_p' = p_{H_2O}/(p_{H_2}\, p_{O_2}^{1/2});$$
$$CO + 1/2O_2 = CO_2, \quad K_p'' = p_{CO_2}/(p_{CO}\, p_{O_2}^{1/2}),$$

то можно найти константу равновесия реакции

$$H_2O + CO = CO_2 + H_2, \quad K_p = p_{CO_2}\, p_{H_2}/(p_{H_2O}\, p_{CO})$$

и выявить связь между этими константами $K_p = K_p''/K_p'$.

Константа равновесия реакции может быть выражена через константы равновесия реакций образования веществ, участвующих в реакции. Действительно, из выражений (480) и (482) видно, что $\ln K_p$ представляет собой изменение функции состояния и поэтому определяется только начальным и конечным состояниями системы и не зависит от промежуточных состояний, через которые проходит система.

Следовательно, $\ln K_p$ реакции можно выразить через $\ln K_p$ реакций образования веществ, участвующих в реакции таким же образом, как тепловой эффект реакции выражается через тепловые эффекты образования реагентов и продуктов реакции $\ln K = \Sigma\nu \ln K_{обр}$ или $\ln K = \ln \Pi K_{обр}^{\nu}$. Отсюда следует, что

$$K = \Pi K_{обр}^{\nu}. \qquad (484)$$

Примеры, рассмотренные выше, могут служить иллюстрацией к данному уравнению. Так, выражения для констант равновесия реакций образования 1 кмоля HCl и H_2O имеют вид

$$1/2H_2 + 1/2Cl_2 = HCl, \quad K_{Cl_2} = p_{HCl}/(p_{H_2}^{1/2}\, p_{Cl_2}^{1/2});$$

$$H_2 + 1/2O_2 = H_2O, \quad K_{H_2O} = p_{H_2O}/(p_{H_2}\, p_{O_2}^{1/2}).$$

В соответствии с уравнением (484) константа равновесия реакции $4HCl + O_2 = 2Cl_2 + 2H_2O$ находится через константы равновесия реакций образования HCl и H_2O

$$K = \frac{K_{H_2O}^2}{K_{HCl}^4} = \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}\, p_{O_2}^{1/2}}\right)^2 \left(\frac{p_{H_2}^{1/2}\, p_{Cl}^{1/2}}{p_{HCl}}\right)^4 = \frac{p_{H_2O}^2\, p_{Cl_2}^2}{p_{HCl}^4\, p_{O_2}}.$$

При выводе закона действующих масс предполагалось, что все составляющие реакции находятся в газообразном состоянии. В гетерогенной системе некоторые вещества находятся в жидком или твердом состоянии. Однако в химической реакции принимают участие только пары твердых и жидких веществ, которые в состоянии равновесия находятся при давлении насыщения, соответствующем температуре, при которой происходит реакция. Парциальные давления сухих паров, сосуществующих с конденсированными фазами этих веществ, не зависят от давления других веществ реакции и остаются постоянными до тех пор, пока полностью не исчезнут конденсированные фазы. При исчезновении в ходе реакции некоторого количества этих паров оно немедленно восстанавливается в результате испарения или сублимации конденсированных веществ.

Следовательно, парциальные давления насыщенных паров конденсированных веществ остаются постоянными и не зависят от наличия или отсутствия химической реакции. При этом выражение для константы равновесия гетерогенной реакции содержит только парциальные давления (или концентрации) веществ, находящихся в газообразном состоянии. Например, константу равновесия реакции

$$Fe^{(т)} + H_2O^{(г)} = FeO^{(т)} + H_2^{(г)}$$

можно представить в виде $K_p = p_{H_2}/p_{H_2O}$ или $K_c = c_{H_2}/c_{H_2O}$.

Сказанное справедливо для тех случаев, когда константы равновесия K_p не зависят от давления, т. е. это справедливо для паров веществ, подчиняющихся законам идеальных газов.

§ 76. Степень завершенности реакции и состав равновесной смеси

Степень завершенности реакции характеризует степень изменения состава сложной системы при реакции. С ее помощью может быть определен состав равновесной смеси. Степень завершенности реакции можно выразить мерой реакции, степенью прекращения или степенью диссоциации. В соответствии с выражением (454) мера реакции

$$\Delta\xi = \Delta n_i/\nu_i = (n_i - n_{i\text{н}})/\nu_i, \qquad (485)$$

где n_i и $n_{i\text{н}}$ — количество i-го вещества в равновесной смеси и в исходной смеси перед реакцией.

Отсюда количество вещества i-й составляющей в равновесной смеси

$$n_i = n_{i\text{н}} + \Delta n_i = n_{i\text{н}} + \nu_i\Delta\xi. \qquad (486)$$

Величина меры реакции связана со значением стехиометрических чисел в уравнении реакции.

Степень превращения представляет собой прореагировавшую долю любого реагента, например A (составляющая, находящаяся в левой стороне уравнения реакции). Если степень превращения вещества A обозначить x_A, то

$$x_A = \Delta n_A/n_{A\text{н}} = (n_A - n_{A\text{н}})/n_{A\text{н}}, \qquad (487)$$

где Δn_A — изменение количества вещества A; $n_{A\text{н}}$ — количество вещества A перед реакцией.

Из соотношения $\Delta n_A/\nu_A = \Delta n_B/\nu_B = \ldots = \Delta n_i/\nu_i = \Delta\xi = \text{const}$ следует, что $\Delta n_i = -\Delta n_A\nu_i/\nu_A = -\Delta n_A g_i$, где $g_i = \nu_i/\nu_A$.

Знак минус в уравнении свидетельствует о том, что количество вещества A уменьшается: $\Delta n_A < 0$. Если бы степень превращения рассматривали в отношении вещества, находящегося в правой части уравнения реакции (например, D), то знак был бы положительным, ибо для этого вещества $\Delta n_D > 0$.

Подставляя Δn_i в уравнение и учитывая, что $\Delta n_A < 0$, можно представить количество вещества i-й составляющей в равновесной смеси в виде $n_i = n_{i\text{н}} - \Delta n_A g_i = n_{i\text{н}} - g_i n_{A\text{н}} x_A$, или

$$n_i = n_{A\text{н}}(G_i - g_i x_A), \qquad (488)$$

где $G_i = n_{i\text{н}}/n_{A\text{н}}$; $g_i = \nu_i/\nu_A$.

Степень диссоциации $\alpha_\text{д}$ представляет собой отношение количества вещества, которое диссоциирует к моменту равновесия, к количеству данного вещества перед диссоциацией, т. е. это доля вещества, которая продиссоциирована к моменту равновесия:

$$\alpha_\text{д} = \Delta n_C/n_{C\text{н}}. \qquad (489)$$

При реакции диссоциации правая часть уравнения реакции имеет один член C — диссоциирующее вещество. Следовательно, степень диссоциации является степенью превращения диссоциирующего вещества в реакции диссоциации ($\alpha_\text{д} = x_C$). Поэтому, по аналогии с

уравнением (488), количество вещества любой i-й составляющей в равновесной смеси $n_i = n_{i\text{н}} - g_i n_{C\text{н}}\alpha$ или

$$n_i = n_{C\text{н}} (G_i - g_i \alpha_{\text{д}}). \tag{490}$$

Знак минус в уравнении свидетельствует о том, что $\Delta n_C < 0$. Стехиометрические коэффициенты веществ в уравнениях (486), (488) и (490) должны браться в соответствии с правилом знаков.

Понятия «мера реакции» и «степень превращения» применимы к рассмотрению любой реакции: «степень диссоциации» применима только к реакции диссоциации. Понятие «мера реакции» не связана с определенным веществом, участвующим в реакции, и может рассматриваться как более общее.

Величины $\Delta\xi$, x_A, $\alpha_{\text{д}}$, выражающие степень завершенности реакций, связаны между собой. Характер связи можно установить следующим образом. Относя уравнение (485) к веществу A и сравнивая с уравнением (487), можно получить

$$x_A = |\Delta\xi \nu_A / n_{A\text{н}}|. \tag{491}$$

Относя уравнение (485) к диссоциирующему веществу C и сравнивая с уравнением (489), можно получить

$$\alpha_{\text{д}} = \Delta\xi \nu_C / n_{C\text{н}}. \tag{492}$$

Наконец, выражая $\Delta\xi$ из уравнений (491) и (492) и приравнивая полученные результаты, можно представить

$$\alpha_{\text{д}} = |x_A n_{A\text{н}} \nu_C / n_{C\text{н}} \nu_A|.$$

Так как $\alpha_{\text{д}} = x_C$, то последняя зависимость выражает также связь степени превращения одного из реагирующих x_C со степенью превращения другого x_A.

Система в состоянии химического равновесия представляет собой равновесную смесь, которая в общем случае может содержать все вещества, участвовавшие в реакции. Количественное соотношение между веществами в равновесной смеси определяется константой равновесия — чем больше константа равновесия, тем больше в равновесной смеси веществ, стоящих в правой части уравнения реакции. При $K \to \infty$ в равновесной смеси есть только продукты реакции и, следовательно, реакция завершится полностью. Определяя соотношение между веществами в равновесной смеси, константа равновесия определяет и степень завершенности реакции, т. е. определяет значение величин меры реакции, степени превращения и степени диссоциации.

Зависимость между константой равновесия K_p или K_C и величинами $\Delta\xi$, x, $\alpha_{\text{д}}$ может быть найдена следующим образом. Используя соотношение (483), представляем константы равновесия K_p и K_C через количества веществ в равновесной смеси в виде

$$K_p = \Pi n_i^{\nu_i} \left(\frac{p}{\Sigma n_i}\right)^{\Sigma\nu} = \Pi n_i^{\nu_i} \left(\frac{R_\mu T}{V}\right)^{\Sigma\nu}; \tag{493}$$

$$K_c = \Pi n_i^{\nu_i} \left(\frac{p}{R_\mu T \Sigma n_i}\right)^{\Sigma\nu} = \Pi n_i \frac{1}{V^{\Sigma\nu}}. \tag{494}$$

В соответствии с выражениями (486), (488) и (490) количество каждого из веществ в равновесной смеси n_i может быть выражено через одну из величин $\Delta\xi$, x или $\alpha_д$.

Сумму количеств веществ составляющих в равновесной смеси Σn_i также можно выразить через $\Delta\xi$, x или $\alpha_д$. Подставляя выражения для n_i и Σn_i в уравнения (493) и (494), получаем уравнения для константы равновесия K_p или K_c в одной из следующих форм:

$$K = f(\Delta\xi, p);\ K = f(\Delta\xi, V);\ K = f(x, p);$$
$$K = f(x, V);\ K = f(\alpha_д, p);\ K = f(\alpha_д, V).$$

Так как K_p и K_c зависят только от температуры (для идеальных газов) и не зависят от давления и объема, полученные выражения дают возможность, во-первых, определить степень завершенности ($\Delta\xi$, x или $\alpha_д$) реакции, протекающей при определенной температуре и давлении (объеме). Во-вторых, они позволяют установить влияние давления и объема на степень завершенности реакции ($\Delta\xi$, x, $\alpha_д$) при постоянной температуре (константа равновесия постоянна). Зная степень завершенности реакции, определяем количества всех веществ, т. е. состав равновесной смеси.

§ 77. Степень диссоциации

Многие вещества при определенных условиях, например при нагревании до высоких температур, диссоциируют. Поэтому степень диссоциации часто используют в инженерных расчетах, связанных с горением. Чтобы установить зависимость степени диссоциации от давления и объема, рассмотрим пример в общем виде.

Пусть уравнение реакции диссоциации имеет вид $2A^{(г)} + B^{(г)} \leftarrow 2C^{(г)}$. Для нее $\Sigma\nu = c - (a + b) = -1$. Это общее уравнение справедливо для многих реакций, например

$$2H_2^{(г)} + O_2^{(г)} \leftarrow 2H_2O^{(г)} \text{ или } 2CO^{(г)} + O_2^{(г)} \leftarrow 2CO_2^{(г)}.$$

Обозначим степень диссоциации вещества C через $\alpha_д$, а его количество перед диссоциацией — через $n_н$. Положим, что вещества A и B в начальном состоянии (перед диссоциацией) отсутствуют. В соответствии с уравнением (490) количества различных веществ в равновесной смеси

$$n_A = n_н\alpha_д,\ n_B = \frac{1}{2} n_н\alpha_д,\ n_C = n_н(1 - \alpha_д)$$

Количество всех веществ $\Sigma n_i = n_н(1 + \alpha_д/2)$.

Уравнение для K_c (494) в применении к данной реакции может быть представлено в виде $K_c = f(\alpha_д, V)$ так, что

$$K_c = 2(1 - \alpha_д^2)V/(\alpha_д^3 n_н). \qquad (495)$$

Если степень диссоциации $\alpha_д$ мала по сравнению с единицей (что чаще всего и бывает), то

$$K_c \simeq 2V/(\alpha_д^3 n_н).$$

Используя уравнение (493), можно получить зависимость $K_p = f(\alpha_д, V)$ в виде

$$K_p = 2(1-\alpha_д)^2 V/(\alpha_д^3 R_\mu T n_н) \simeq 2V/(\alpha_д^3 R_\mu T n_н). \quad (496)$$

На основе уравнения (493) зависимость $K_p = f(\alpha_д, p)$ можно получить в виде

$$K_p = (1-\alpha_д)^2 (2+\alpha_д)/(\alpha_д^3 p) \simeq 2/(\alpha_д^3 p). \quad (497)$$

С помощью уравнения (494) $K_c = f(\alpha_д, p)$ определяется в виде отношения

$$K_c = (1-\alpha_д)^2 (2+\alpha_д) R_\mu T/(\alpha_д^3 p) \simeq 2R_\mu T/(\alpha_д^3 p). \quad (498)$$

На основе полученных выражений можно установить влияние объема и давления на степень диссоциации для данной реакции. Из уравнений (495) и (496), имея в виду, что K_p (K_c) постоянны при постоянной температуре, видно, что при увеличении объема ($dV > 0$) степень диссоциации увеличивается ($d\alpha_д > 0$). Другими словами, увеличение объема способствует диссоциации — реакция смещается влево. Уменьшение объема смещает реакцию вправо. Влияние давления может быть установлено на основе уравнений (497) или (498).

Если давление увеличивается ($dp > 0$), то степень диссоциации уменьшается ($d\alpha_д < 0$), т. е. увеличение давления не способствует диссоциации.

В выражения (495) и (496) входит количество $n_н$ диссоциирующего вещества, влияющее на степень диссоциации. Это влияние аналогично влиянию давления, так как изменение $n_н$ в системе при постоянном объеме равносильно изменению давления ($pV = nR_\mu T$).

Если исходное $n_н$ равно стехиометрическому числу диссоциирующего вещества в уравнении реакции (в данном случае $\nu_C = 2$), то выражения (495) и (496) будут иметь более простой вид.

По рассмотрении только одного типа реакции можно сделать заключение о влиянии $\Sigma\nu$ на зависимость степени диссоциации от объема и давления. Для этого необходимо иметь в виду, что местоположение объема и давления в полученных выше выражениях (495), (496), (497), (498) (т. е. в числителе выражения или в знаменателе) зависит от знака изменения количества газообразных веществ в реакции $\Sigma\nu$. Действительно, константа равновесия пропорциональна $(1/V)^{\Sigma\nu}$. Так как в числителе всегда имеется выражение $(1-\alpha_д)^{\Sigma\nu_к}$, в знаменателе $\alpha^{\Sigma\nu_н}$, а также $\alpha_д \ll 1$, то K_c (или K_p) $\approx 1/\alpha^{\Sigma\nu_н} (1/V)^{\Sigma\nu}$, где $\Sigma\nu = \Sigma\nu_к - \Sigma\nu_н \gtrless 0$, $\Sigma\nu_н > 0$.

Давление p системы находится в числителе исходных выражений для K_p (493) и K_c (494) в степени $\Sigma\nu$.

Следовательно, K_c (или K_p) $\approx p^{\Sigma\nu}/\alpha_д^{\Sigma\nu_н}$, где $\Sigma\nu \gtrless 0$, $\Sigma\nu_н > 0$.

Полученные выражения позволяют сделать заключение о том, что характер зависимости степени диссоциации от давления и объема оп-

ределяется знаком выражения $\Sigma\nu = \Sigma\nu_к - \Sigma\nu_п$ и поэтому могут иметь место следующие случаи:

$\Sigma\nu > 0$ при $dp > 0$, $d\alpha_д > 0$, т. е. равновесие смещается влево;
при $dV > 0$, $d\alpha_д < 0$, т. е. равновесие смещается вправо.

$\Sigma\nu < 0$ при $dp > 0$, $d\alpha_д < 0$, т. е. равновесие смещается вправо;
при $dV > 0$, $d\alpha_д < 0$, т. е. равновесие смещается влево;

$\Sigma\nu = 0$ — объем и давление не входят в выражение для константы равновесия и, следовательно, не влияют на степень диссоциации.

Таким образом, для каждой конкретной реакции может быть получено выражение, связывающее константу равновесия с мерой реакции (степенью превращения, степенью диссоциации) и объемом или давлением. Эти выражения дают возможность оценить влияние объема и давления на положение равновесия, а также определить меру реакции (степень превращения, степень диссоциации), если известны константа равновесия (или наоборот) и, следовательно, равновесный состав смеси. Знание равновесного состава смеси очень важно для практики. Так же важно установление влияния давления и объема на положение равновесия.

§ 78. Химическое сродство

Химическим сродством называется способность различных химических веществ реагировать друг с другом. Мерой химического сродства является изменение или, точнее, уменьшение химической энергии системы ($-\Delta U_x$). Изменение химической энергии системы в процессах $T, V = \text{const}$ и $T, p = \text{const}$, т. е. в тех условиях, при которых обычно рассматриваются химические реакции, равно соответственно изменению свободной энергии ΔF и изменению свободной энтальпии ΔG. Следовательно, в сложной системе при $T, V = \text{const}$ или $T, p = \text{const}$ могут протекать только такие химические реакции, которые ведут к уменьшению свободной энергии или свободной энтальпии системы, а само уменьшение при переходе системы из неравновесного состояния в равновесное является мерой химического сродства.

Так как уменьшение свободной энергии при $T, V = \text{const}$ и свободной энтальпии при $T, p = \text{const}$ равно максимальной немеханической работе, то максимальная немеханическая работа тоже может рассматриваться как мера химического сродства. Таим образом, уменьшение химической энергии сложной системы при переходе ее из химически неравновесного состояния в равновесное, отражающее химическое сродство реагирующих веществ, равно уменьшению свободной энергии (свободной энтальпии) или максимальной немеханической работе:

при $T, V = \text{const}$ $\quad -\Delta U_x = -\Delta F = A_V$;

при $T, p = \text{const}$ $\quad -\Delta U_x = -\Delta G = A_p$.

Максимальная немеханическая работа, равная изменению функции состояния системы при соответствующих условиях ΔF при $T, V = \text{const}$ и ΔG при $T, p = \text{const}$, удовлетворяет всем требованиям, которые могут быть предъявлены к величине, характеризующей химическое сродство; оно не зависит от пути, по которому протекает реакция, а определяется только начальным и конечным состоянием системы; знак ее однозначно определяет направление реакции.

Используя уравнения Гиббса—Гельмгольца, можно получить выражения, связывающие химическое сродство с тепловым эффектом реакции. Применительно к условиям рассмотрения химических реакций уравнения Гиббса—Гельмгольца (458)—(459) могут быть представлены через изменения соответствующих величин. Так, для начального и конечного состояний в изотермном процессе уравнение (458) имеет вид

$$F_н = U_н + T\,(\partial F_н/\partial T)_V \quad \text{и} \quad F_к = U_к + T\,(\partial F_к/\partial T)_V.$$

Их разность

$$\Delta F = F_к - F_н = U_к - U_н + T\,[(\partial F_к/\partial T)_V - (\partial F_н/\partial T)_V],$$

или

$$\Delta F = \Delta U + T\,(\partial \Delta F/\partial T)_V. \tag{499}$$

Аналогично, на основе уравнения (459)

$$\Delta G = \Delta I + T\,(\partial \Delta G/\partial T)_p. \tag{500}$$

Полученные уравнения связывают химическое сродство с тепловым эффектом реакции. Эти уравнения могут быть представлены через немеханическую работу:

$$A_V = -\Delta U + T\,(\partial A_V/\partial T)_V; \quad A_p = -\Delta I + T\,(\partial A_p/\partial T)_p$$

или в зависимости ΔG (ΔF) от температуры. Действительно, производная от $\Delta G/T$ по температуре

$$\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} = \frac{1}{T}\,\frac{\partial \Delta G}{\partial T} - \frac{\Delta G}{T^2};$$

для процесса $p = \text{const}$ $[\partial(\Delta G/T)/\partial T]_p = \left(\frac{1}{T}\right)\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p - \Delta G/T^2.$

Подставляя $(\partial \Delta G/\partial T)_p = (\Delta G - \Delta I)/T$ из уравнения (500) в приведенное выше, получим

$$[\partial\,(\Delta G/T)/\partial T]_p = -\Delta T/T^2.$$

Отсюда после интегрирования

$$\Delta G/T = -\int (\Delta T/T^2)\mathrm{d}T + I_к,$$

или, используя уравнение (473),

$$\Delta G = \Delta I_0 - T\int (\partial T/T^2) \int \Delta C_p \mathrm{d}T + I_к T. \tag{501}$$

Определение изменения свободной энтальпии (свободной энергии) (115) связано с необходимостью располагать значением энтропии при абсолютном нуле. Отсюда следует, что константа интегрирования $I_н$ является функцией энтропии S_0 при абсолютном нуле, значение которой определяется третьим законом термодинамики.

§ 79. Уравнение изотермы реакции

Уравнение изотермы реакции связывает изменение характеристической функции, являющейся мерой химического сродства, с парциальными давлениями или концентрациями веществ, участвующих в реакции. Это уравнение позволяет установить возможность или направление протекания реакции при данных исходных условиях (парциальных давлениях или концентрациях веществ) и определить химическое сродство. Уравнение можно получить следующим образом. Изменение характеристической функции ΔG в условиях T, p = const можно записать в соответствии с уравнением (457) в виде $\Delta G = \Sigma\mu_i\nu_i$.

Выражая химический потенциал μ через парциальное давление из уравнения (449) и подставляя в выражение для ΔG, получим

$$\Delta G = \Sigma\mu_i^0\,\nu_i + R_\mu T\Sigma \ln P^{\nu_i} = \Phi(T) + R_\mu T\Sigma \ln P_i^{\nu_i}. \qquad (502)$$

Буква P подчеркивает, что парциальное давление относится к неравноместному состоянию системы в противоположность букве p, которая относится к равновесному состоянию. Относя уравнение (502) к состоянию равновесия ($\Delta G = 0$), можно получить

$$\Phi(T) = -R_\mu T\Sigma \ln p^{\nu_i} = -R_\mu T \ln K_p.$$

После подстановки $\Phi(T)$ в уравнение (502)

$$\Delta G = R_\mu T\,(\Sigma \ln P_i^{\nu_i} - \ln K_p). \qquad (503)$$

Это уравнение определяет химическое сродство в условиях T, p = const.

Выражая химический потенциал μ через концентрацию и подставляя в уравнение для ΔF, можно аналогичным образом получить уравнение, которое определяет химическое сродство в условиях T, V = const:

$$\Delta F = R_\mu T\,(\Sigma \ln C_i^{\nu_i} - \ln K_c), \qquad (504)$$

где C и c — обозначают концентрации вещества соответственно в неравновесном и равновесном состояниях системы (входят в выражение для константы равновесия K_c).

Уравнения изотермы реакции (503) и (504) впервые были получены Вант-Гоффом (1886). С помощью уравнения изотермы реакции определяют возможность или невозможность реакции при данных условиях. Самопроизвольный процесс при T, p = const сопровождается уменьшением свободной энтальпии. Следовательно, для того чтобы химическая реакция имела место, значение ΔG должно быть отрицательным; если значение ΔG положительно, реакция не может протекать. Из

уравнений (503) и (504) следует, что знак ΔG (ΔF) зависит от соотношения между величинами $\Sigma \ln P_i^{\nu_i}$ ($\Sigma \ln C_i^{\nu_i}$) и $\ln K$.

Если условия таковы, что $\Sigma \ln P_i^{\nu_i} > \ln K$, то реакция не идет. Для того чтобы реакция происходила, необходимо изменить условия: либо при постоянной температуре изменить парциальные давления веществ (или концентраций) так, чтобы значение $\Sigma \ln P_i^{\nu_i}$ (или $\Sigma \ln C_i^{\nu_i}$) оказалось меньше значения $\ln K$ (это значит, что парциальные давления продуктов реакции в смеси должны быть уменьшены, или же должны быть увеличены парциальные давления реагентов или то, и другое вместе), либо изменить температуру таким образом, чтобы увеличить K_p данной реакции, а именно чтобы стало $K_p > \Pi P_i^{\nu_i}$.

Уравнение изотермы реакции позволяет также определить направление реакции. Действительно, если $\Delta G < 0$ ($A_p > 0$), то реакция протекает вправо (величина ΔG при этом выражает химическое сродство между веществами, находящимися в левой части уравнения реакции); если же $\Delta G > 0$ ($A_p < 0$), то реакция протекает влево (величина ΔG при этом выражает химическое сродство между веществами, находящимися в правой части уравнения реакции); если $\Delta G = 0$ ($A_p = 0$), то система равновесна.

Выражения (50) и (52) показывают, что при $T = \text{const}$ $\Delta G = \Delta I - T\Delta S$; $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$. Следовательно, при низких температурах (член $T\ \Delta S$ мал) изменение энтальпии (внутренней энергии) может служить мерой химического сродства. Другими словами, при низких температурах тепловой эффект реакции можно рассматривать как меру химического сродства. Отсюда, имея в виду условия протекания реакции $\Delta G < 0$ ($\Delta F < 0$), следует, что при низких температурах химические реакции всегда протекают в направлении уменьшения энтальпии (внутренней энергии), т. е. сопровождаются выделением теплоты. Таким образом, при низких температурах самопроизвольно протекают только экзотермические реакции. Это положение впервые было высказано Бертло, поэтому носит название принципа Бертло.

§ 80. Стандартное химическое сродство

Как видно из уравнений (503) и (504), химическое сродство в одной и той же реакции при одной и той же температуре может быть различным и зависит от исходных парциальных давлений или концентраций веществ. Для оценки и сравнения сродства различных веществ ввели понятие стандартного химического сродства.

Стандартным химическим сродством называется сродство, которое имеет место, когда исходные парциальные давления всех веществ, принимающих участие в реакции, равны принятой единице. В этом случае член $\Sigma \ln P_i^{\nu_i}$ уравнения (503) становится равным нулю и выражение для стандартного химического сродства получает вид

$$\Delta G^0 = -R_\mu T \ln K_p. \qquad (505)$$

Можно рассматривать стандартное сродство, полагая исходные концентрации всех веществ равными принятой единице. В таком случае член $\sum \ln C_i^{\nu_i}$ уравнения (504) становится равным нулю и выражение для стандартного химического сродства получает вид

$$\Delta F^0 = -R_\mu T \ln K_c. \qquad (506)$$

Сравнивая ΔG^0 (ΔF^0) различных реакций, можно оценить степень удаления смесей веществ при $P_i = 1$ или $C_i = 1$ от равновесного состояния.

То обстоятельство, что стандартное химическое сродство ΔG^0 и ΔF^0 зависит только от конечного состояния (начальное определено) и не зависит от характера промежуточных процессов, в результате которых конечное состояние достигнуто, говорит о том, что стандартное химическое сродство, совершенно так же как тепловой эффект реакции (закон Гесса), может быть найдено алгебраическим суммированием соответствующих величин для реакции, алгебраическая сумма которых эквивалентна данной реакции. Например, реакцию

$$C^{(т)} + {}^1/_2O_2^{(г)} = CO^{(г)}, \qquad (507)$$

для которой имеем K_1 и ΔG_1^0, можно рассматривать состоящей из следующих реакций:

$$C^{(т)} + CO_2^{(г)} = 2CO\ (г),\ K_2\ и\ \Delta G_2^0; \qquad (508)$$

$$H_2^{(г)} + {}^1/_2O_2^{(г)} = H_2O\ (ж),\ K_3\ и\ \Delta G_3^0; \qquad (509)$$

$$CO^{(г)} + H_2O^{(ж)} = CO_2^{(г)} + H_2^{(г)},\ K_4\ и\ \Delta G_4^0. \qquad (510)$$

Сложив члены уравнений (508), (509) и (510), приходим к уравнению (507). Поэтому $\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 + \Delta G_4^0$.

При этом все вещества, которые есть более чем в одном уравнении, должны находиться при одинаковых температуре, давлении и агрегатном состоянии.

Так как ΔG^0 зависит только от начального и конечного состояний системы, то значение ΔG^0 может быть найдено (подобно тепловому эффекту) с помощью свободных энтальпий образования веществ. Поэтому для расчетов оказалось удобным создать таблицы стандартных свободных энтальпий образования соединений, подобно таблицам тепловых эффектов образования.

Тот факт, что абсолютное значение свободной энтальпии не может быть определено экспериментально, не имеет существенного значения, так как для решения термодинамических задач требуется определять изменение этой величины. Это допускает условность в выборе начала отсчета свободных энтальпий. Для оценки принято считать, что свободные энтальпии всех элементов в стандартном состоянии равны нулю. Стандартными состояниями твердых и жидких элементов являются их стабильные формы при стандартных параметрах. На основе этой условности стандартные свободные энтальпии соединений равны изменению свободных энтальпий образования, т. е. равны изменению свободной энтальпии, сопровождающему образование 1 кмоля соединения из элементов, находящихся в их стандартных состояниях. Стандарт-

ные свободные энтальпии образования соединений при $T = 298$ К обычно даются в таблицах.

Выражение для изменения свободной энтальпии реакции (стандартное химическое сродство) через свободные энтальпии образования веществ, принимающих участие в реакции, по аналогии с соответствующим выражением для теплового эффекта, записывается в виде

$$\Delta G^0 = \Sigma\,(\nu\Delta G^0_{\text{обр}})_{\text{к}} - \Sigma\,(\nu\Delta G^0_{\text{обр}})_{\text{н}}.$$

С учетом знаков стехиометрических чисел

$$\Delta G^0 = \Sigma\nu\Delta G^0_{\text{обр}}. \qquad (511)$$

Стандартные свободные энтальпии реакций могут быть определены на основе экспериментального определения констант равновесия и использования выражения (505); использования стандартных свободных энтальпий образования и уравнения (511); определения теплового эффекта ΔI реакции и изменения энтропии в соответствии с уравнением

$$\Delta G^0_{298} = \Delta I^0_{298} - T\Delta S^0_{298}. \qquad (512)$$

Изменение энтропии реакции может быть определено из выражения

$$\Delta S^0_{298} = \Sigma\nu S^0_{298} = \Sigma\,(\nu S^0_{298})_{\text{к}} - \Sigma\,(\nu S^0_{298})_{\text{н}},$$

если известны энтропии в стандартных состояниях для всех веществ, участвующих в реакции.

§ 81. Зависимость константы равновесия и химического сродства от температуры. Принцип Ле Шателье — Брауна

Для получения уравнения, отражающего влияние температуры на константу равновесия, следует продифференцировать уравнение изотермы реакции (503) по температуре при постоянных начальных парциальных давлениях P_i и общем давлении системы. Это даст

$$(\partial\Delta G/\partial T)_p = R_\mu\,(\Sigma\,\ln P_i^{\nu_i} - \ln K_p) - R_\mu T \times (\partial\,\ln K_p/\partial T)_p.$$

Отсюда

$$(\partial\,\ln K_p/\partial T)_p = [1/\,(R_\mu T)]\,[R_\mu\,(\Sigma\,\ln P_i^{\nu_i} - \ln K_p) - (\partial\Delta G/\partial T)_p].$$

Умножая и деля на T правую часть уравнения, получим

$$(\partial\,\ln K_p/\partial T)_p = [1/\,(R_\mu T^2)]\,[R_\mu T\,(\Sigma\,\ln P_i^{\nu_i} - \ln K_p) - T(\partial\Delta G/\partial T)_p]. \qquad (513)$$

В соответствии с уравнением (503) имеем $(\partial\,\ln K_p/\partial T)_p = \Delta I/\,(R_\mu T^2)$.

Для идеальных газов K_p не зависит от давления, поэтому обозначение частного дифференцирования может быть опущено и тогда

$$\mathrm{d}\,\ln K_p/\mathrm{d}T = \Delta I/\,(R_\mu T^2). \qquad (514)$$

Зависимость, определяющая влияние температуры на K_c, может быть получена аналогичным образом на основе выражения (504)

$$\mathrm{d}\,\ln K_c/\mathrm{d}T = \Delta U/\,(R_\mu T^2). \qquad (515)$$

Уравнения (514) и (515) устанавливают связь между константой равновесия, температурой и тепловым эффектом реакции. Уравнение (514) относится к условиям $T, p = \text{const}$ и называется уравнением изобары реакции. Уравнение (515) относится к условиям $T, V = \text{const}$ и называется уравнением изохоры реакции. Используя общее обозначение для константы равновесия K и для теплового эффекта Q реакции, уравнения (514) и (515) можно объединить в виде уравнения изохоры-изобары.

$$d \ln K/dT = Q/(R_\mu T^2), \qquad (516)$$

где $K = K_p$ если $Q = Q_p = \Delta I$; $K = K_c$, если $Q = Q_V = \Delta U$.

Из уравнения изобары-изохоры следует, что характер зависимости константы равновесия от температуры определяется типом реакции (экзотермическая или эндотермическая).

Для экзотермической реакции, идущей с выделением теплоты ($Q < 0$), в соответствии с уравнением (516) $d \ln K/dT < 0$. Отсюда $dT > 0$ приводит к $dK < 0$ и, следовательно, к уменьшению степени превращения в реакции. Реакция смещается влево. При понижении температуры ($dT < 0$), наоборот, константа равновесия увеличивается ($dK > 0$), степень превращения увеличивается — реакция смещается вправо.

Для эндотермической реакции, идущей с поглощением теплоты ($Q > 0$), в соответствии с уравнением (516) $d \ln K/dT > 0$. Отсюда $dT > 0$ приводит к $dK > 0$ и, следовательно, к смещению реакции вправо и увеличению степени превращения. Уменьшение температуры приводит к противоположному результату.

Анализируя характер влияния температуры на константу равновесия и степень превращения, можно заметить, что увеличение температуры всегда смещает равновесие в эндотермическом направлении. Это значит, например, что если реакция экзотермическая, то при $dT > 0$ равновесие смещается влево, т. е. в направлении, когда выделение теплоты уменьшается. И наоборот, если реакция эндотермическая, то увеличение температуры смещает равновесие вправо, т. е. в направлении, когда поглощение теплоты увеличивается. Это заключение представляет собой частный случай так называемого принципа Ле Шателье—Брауна. Этот принцип определяет реакцию равновесной термодинамической системы на внешнее влияние и дает возможность во многих случаях предвидеть направление процессов, возникающих в системе.

По принципу Ле Шателье—Брауна любая физико-химическая система, находящаяся в состоянии равновесия, стремится удержать состояние равновесия и на любое влияние извне отвечает процессом, который стремится парализовать это влияние, противостоять изменениям и смещает систему в новое состояние равновесия. Например, если увеличить давление в равновесной системе, то в ней должны возникнуть процессы, стремящиеся парализовать это увеличение. Фактором, парализующим увеличение давления, является уменьшение объема системы, поэтому равновесие должно сместиться в том направлении, в котором происходит уменьшение объема.

Для реакции $2A^{(г)} + B^{(г)} \rightleftarrows 2C^{(г)}$ с помощью анализа выражений для K_p было установлено (см. § 77) влияние изменения давления на равновесие. Этот же анализ можно провести и на основании принципа Ле Шателье—Брауна. Так, если увеличивать давление, то согласно этому принципу объем должен уменьшаться, а равновесие — сместиться по верхней стрелке, так как этому направлению соответствует уменьшение значения суммы стехиометрических чисел $\Sigma(\nu)_к < \Sigma(\nu)_н$, а значит, и уменьшение объема.

Таким образом, увеличение давления в системе, приводящее к уменьшению объема, смещает реакцию вправо. При этом степень диссоциации уменьшается, а выделение теплоты увеличивается. Это полностью совпадает с предыдущим выводом.

Зависимость константы равновесия от температуры может быть получена на основе интегрирования уравнения изобары-изохоры реакции. Рассмотрим только интегрирование изобары реакции. Формула (514) дает

$$\ln K_p = \int [\Delta I / (R_\mu T^2)] dT + J, \qquad (517)$$

где J — константа интегрирования.

Проинтегрируем (517) при условии, что тепловой эффект не зависит от температуры, тогда имеем

$$\ln K_p = -\Delta I / RT + J \quad \text{или} \quad \lg K_p = -\Delta I / 19{,}15T + J,$$

где $19{,}15 = 2{,}3R_\mu$.

График $\ln K_p = f(1/T)$ представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона к оси $(1/T)$, равным $(-\Delta I/R_\mu)$. Интегрирование уравнения изобары реакции в пределах температур $T_1 - T_2$ в предположении, что $\Delta I = \text{const}$, дает выражение

$$\ln (K_2/K_1) = \Delta I (T_2 - T_1) / (R_\mu T_1 T_2) \quad \text{или} \quad \lg (K_2/K_1) = \Delta I (T_2 - T_1) / (19{,}15 T_1 T_2). \qquad (518)$$

Это уравнение может быть использовано для оценки теплового эффекта реакции, если известны значения константы равновесия этой реакции при двух температурах. Соответственно если известны тепловой эффект и значение константы равновесия при какой-либо температуре, то может быть определена константа равновесия при любой температуре. Рассмотренные зависимости являются приближенными, так как не учитывают зависимости теплового эффекта реакции от температуры.

Подставляя в уравнение (517) зависимость теплового эффекта реакции от температуры (477) и интегрируя, получаем

$$\ln K_p = -\Delta I_0 / (R_\mu T) + (\Delta\alpha / R_\mu) \ln T + [\Delta\beta / (2R_\mu)] T + [\Delta\gamma / (6R_\mu)] T^2 + J. \qquad (519)$$

Константа J может быть найдена, если известны значение константы ΔI_0, значения $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$ и значение K_p при одной температуре.

Подставляя в выражение (505) уравнение (519), получим зависимость стандартного химического сродства от температуры

$$\bar{\Delta} G^0 = \Delta I_0 - \Delta\alpha T \ln T - (\Delta\beta/2)T^2 - (\Delta\gamma/6)T^3 + TI_k, \quad (520)$$

где $I_k = -R_\mu J$.

Уравнение (520) может быть получено с использованием выражения (477).

Величина ΔG^0, найденная из выражения (520), так же как и величина константы равновесия, найденная из выражения (519), относится к реакции, записанной в такой форме, которой соответствуют стехиометрические числа, используемые при определении $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$. Это необходимо иметь в виду, так как значения констант равновесия и соответственно стандартного химического сродства зависят от стехиометрических чисел.

Константа интегрирования J, а также I_k имеет связь с изменением энтропии, сопровождающим реакцию, и может быть определена, если ΔS известно. Это можно видеть в общем виде, сравнивая уравнение (519) с уравнением $\Delta G = \Delta I - T\Delta S$.

§ 82. Тепловая теорема Нернста. Третий закон термодинамики

Уравнения константы равновесия в функции от температуры (519) и для стандартного химического сродства (520) содержат константу интегрирования. Поэтому для определения константы равновесия и химического сродства необходимо кроме теплового эффекта и теплоемкостей располагать значением константы интегрирования. Из

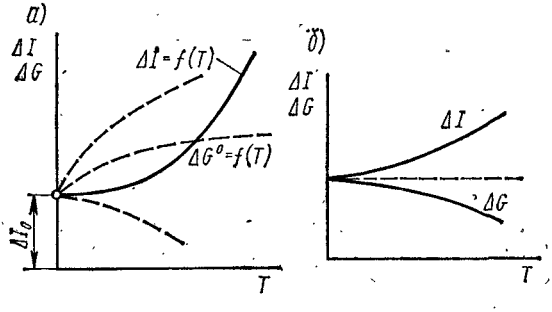

Рис. 58. Положение кривой зависимости химического сродства от температуры:

а — неопределенное; *б* — в соответствии с теоремой Нернста

Рис. 58, *а* видно, что, в то время как зависимость теплового эффекта от температуры $\Delta I = f(T)$ определена полностью [см. (477)], положение кривой $\Delta G^0 = f(T)$ [см. (520)] зависит от значения константы J. Известно, что эта кривая пересекает ось ординат в точке, которая соответствует ΔI_0.

Только в двух случаях химическое сродство может быть определено просто, так как равняется тепловому эффекту реакции. Уравнение

(500) показывает, что это возможно либо при $T = 0$, либо при $(\partial\Delta G/\partial T)_p = 0$, т. е. когда химическое сродство не зависит от температуры. Попытка определить константу интегрирования методом граничных условий, который обычно используют при нахождении констант интегрирования, в данном случае не дает результата. Остается только экспериментальное определение этой величины с помощью измерения константы равновесия, по крайней мере при одной температуре. Однако это трудоемкая и сложная задача. Поэтому возможность оценивать константы равновесия имеет большое значение.

Имеется много реакций, особенно в области органических соединений, которые трудно осуществить на практике. Но прежде чем начать работу по исследованию катализаторов и условий, необходимых для ускорения реакции, желательно иметь уверенность в том, что реакция вообще возможна.

Зная константу равновесия реакции, можно определить изменение стандартной свободной энтальпии (стандартное химическое сродство) для этой реакции и составить мнение относительно осуществимости данной реакции. Таким образом, задача определения констант равновесия и химического сродства только на основе таких данных, как тепловые эффекты и теплоемкости, обычно известных связана с определением константы интегрирования, для чего первого и второго законов термодинамики оказывается недостаточно. Решение этой проблемы Нернстом (1906) привело к ведению новых постулатов, составляющих содержание так называемого третьего закона термодинамики.

Сопоставление тепловых эффектов реакций со стандартными изменениями свободной энтальпии при различных температурах показывает, что в области низких температур (когда $T \to 0$) в конденсированных системах (при $T \to 0$ все вещества находятся в конденсированном состоянии) они сближаются. Это дало основание Нернсту предположить, что кривые $\Delta I = f(T)$ и $\Delta G^0 = f(T)$ не только сходятся при $T = 0$ К, но имеют общую касательную вблизи абсолютного нуля. Аналитически это выражается равенством

$$\lim (\mathrm{d}\Delta I/\mathrm{d}T)_{T=0} = \lim (\mathrm{d}\Delta G/\mathrm{d}T)_{T=0}.$$

Кроме того, эксперименты показывают, что свойства твердых и жидких веществ вблизи абсолютного нуля перестают зависеть от температуры. Это дало основание Нернсту предположить, что общая касательная к кривым параллельна оси температур (рис. 58, *б*), т. е.

$$\lim (\mathrm{d}\Delta I/\mathrm{d}T)_{T=0} = \lim (\mathrm{d}\Delta G/\mathrm{d}T)_{T=0} = 0. \qquad (521)$$

Таким образом, из бесчисленного множества кривых $\Delta G^0 = f(T)$ реальной является кривая, которая имеет горизонтальную касательную у оси ординат. Положения, относящиеся к конденсированным системам, получили название тепловой теоремы Нернста. Впервые они были высказаны в форме гипотез, но затем подтвердились экспериментами. Отсюда вытекает ряд важных следствий. Так, дифференцируя уравнение $\Delta I = f(T)$ (477), можно записать

$$\mathrm{d}\Delta I/\mathrm{d}T = \Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2.$$

Так как эта производная равна нулю при $T = 0$ К, то из уравнения следует, что

$$\Delta\alpha = 0. \tag{522}$$

Уравнение (521) дает дополнительное условие для определения константы интегрирования J, входящей в выражение для константы равновесия и химического сродства. Действительно, дифференцируя уравнение (520), с учетом уравнения (521) получаем

$$d\Delta G^0/dT = -\Delta\beta T - (\Delta\gamma/2)T^2 - R_\mu J.$$

Так как при $T = 0$ К $d\Delta G^0/dT = 0$, то, имея в виду, что $R \neq 0$, получим $J = 0$ (соответственно $I_k = -R_\mu J = 0$). Это значит, что для конденсированной системы уравнение стандартного химического сродства принимает вид

$$\Delta G^0 = \Delta I_0 - (\Delta\beta/2)T^2 - (\Delta\gamma/6)T^3. \tag{523}$$

Следует помнить, что теорема Нернста относится только к конденсированным системам. Для газообразных систем константа интегрирования может быть и не равной нулю. Таким образом, с помощью теоремы Нернста можно определить константу интегрирования и, следовательно, определить константу равновесия и химическое сродство только на основе ранее названных данных.

Значение тепловой теоремы Нернста оказывается шире, чем дополнительное условие для определения константы интегрирования в уравнениях константы равновесия и химического сродства. Анализ показал, что тепловая теорема может быть представлена в форме общего утверждения, важность которого дает основание рассматривать его как новый закон — третий закон термодинамики.

Из условия

$$\lim_{T\to 0} (\partial\Delta G/\partial T)_p = \lim_{T\to 0} [(\partial G_2/\partial T)_p - (\partial G_1/\partial T)_p] = 0,$$

даваемого тепловой теоремой, и $(\partial G/\partial T)_p = -S$ следует, что $\lim\limits_{T\to 0} (-\Delta S) = 0$.

Это значит, что при $T \to 0$ $\Delta S \to 0$, $S \to S_0 = \text{const}$. Планк предложил считать при абсолютном нуле $S_0 = 0$.

Постоянство энтропии при абсолютном нуле означает, что изотермный процесс вблизи абсолютного нуля является в то же время адиабатным. Так как все процессы с теплообменом сопровождаются изменением энтропии, то, следовательно, вблизи абсолютного нуля система не обменивается теплотой. Поэтому третий закон часто формулируется как принцип недостижимости абсолютного нуля, а иногда как принцип невозможности вечного двигателя третьего рода, т. е. невозможности создания машины, с помощью которой можно было бы охладить тело до абсолютного нуля. В связи с недостижимостью абсолютного нуля, используя выражение для КПД цикла Карно, можно подчеркнуть, что КПД тепловых машин всегда меньше единицы.

Третий закон термодинамики определяет начало отсчета энтропии и тем самым позволяет вычислить абсолютное значение этой функции на основе калорических данных.

Абсолютное значение энтропии различных веществ при различных температурах можно определить на основе третьего закона термодинамики, если известны теплоемкости этих веществ при всех температурах от абсолютного нуля до необходимой температуры, а также тепловые эффекты и температуры всех фазовых превращений, происходящих в этом интервале температур. Энтропия любого вещества при температуре T и определенном давлении при отсутствии фазовых переходов может быть представлена в виде

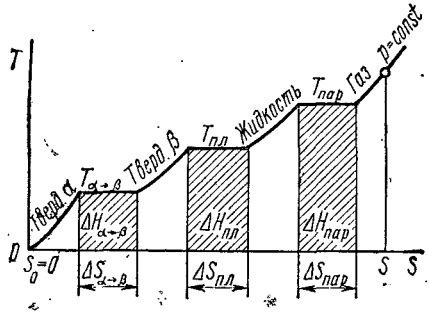

Рис. 59. К определению абсолютного значения энтропии

$$S=\int_0^T C_p\,(\mathrm{d}T/T)+S_0=$$

$$=\int_0^T C_p\,\mathrm{d}\ln T+S_0. \qquad (524)$$

Изменение энтропии при фазовых превращениях определяется отношением теплового эффекта $\Delta I_{ф.п}$ фазового превращения к температуре, при которой оно происходит:

$$\Delta S_{ф.п}=\Delta I_{ф.п}/T_{ф.п}.$$

С учетом фазовых переходов абсолютное значение энтропии

$$S_p=\int_0^{T_{\alpha\to\beta}} C_p^{\alpha}\,(\mathrm{d}T/T)+\Delta I_{\alpha\to\beta}/T_{\alpha\to\beta}+\int_{T_{\alpha\to\beta}}^{T_{пл}} C_p^{\beta}\,(\mathrm{d}T/T)+(\Delta T_{пл}/T_{пл})+$$

$$+\int_{T_{пл}}^{T_{пар}} C_p^{ж}\,(\mathrm{d}T/T)+\Delta I_{пар}/T_{пар}+\int_{T_{пар}}^{T} C_p^{г}\,(\mathrm{d}T/T), \qquad (525)$$

где $T_{\alpha\to\beta}$ и $\Delta I_{\alpha\to\beta}$ — температура и тепловой эффект перехода вещества из одной кристаллической модификации α в другую β; $T_{пл}$, $T_{пар}$ и $\Delta I_{пл}$, $\Delta I_{пар}$ — температура и тепловой эффект плавления и парообразования; C_p^{α}, C_p^{β}, $C_p^{ж}$, $C_p^{г}$ — зависимости теплоемкостей соответствующих фаз вещества от температуры.

Полученная зависимость может быть представлена в ST-диаграмме (рис. 59). Если вещество имеет только одну кристаллическую модификацию, уравнение упростится, и, наоборот, при наличии у вещества более чем двух твердых модификаций при данном давлении число членов уравнения увеличивается.

§ 83. Расчеты с помощью таблиц стандартных величин, полных энтальпий и энтропий

В таблицах обычно даются следующие величины при стандартных условиях ($T = 298$ К, $p = 0{,}1012$ МПа): изменения молярной энтальпий образования (тепловые эффекты образования) вещества (ΔI^0_{298}); изменения свободных молярных энтальпий образования (химическое сродство) вещества (ΔG^0_{298}); абсолютные значения молярной энтропии вещества (S^0_{298}). Все расчеты с помощью таблиц стандартных величин основываются на аддитивном свойстве величин ΔI, ΔG, S и поэтому сводятся к простому алгебраическому суммированию по аналогии с расчетами, основанными на законе Гесса. Напомним, что ΔI и ΔG элементарных веществ приняты равными нулю.

Таблицы дают возможность, используя уравнение реакции, определить ΔI, ΔG, ΔS, K для реакций только при стандартных условиях. Определение этих величин при других температурах связано с использованием зависимостей величин от температуры, которые содержат коэффициенты (α, β, γ), из зависимостей теплоемкостей веществ от температуры. Поэтому обычно вместе с таблицами стандартных величин в соответствующей литературе приводятся таблицы, содержащие коэффициенты α, β и γ для различных веществ. Ранее полученные выражения позволяют определить все необходимые величины с использованием таблиц стандартных величин.

Определение теплового эффекта реакции (изменение энтальпии системы при реакции). При стандартных условиях [в соответствии с уравнением (467)]

$$\Delta I^0_{298} = \Sigma\,(\nu\Delta I^0_{298})_{\text{к}} - \Sigma\,(\nu\Delta I^0_{298})_{\text{п}}. \qquad (526)$$

При температуре T [в соответствии с уравнением (476)]

$$\Delta I_T = \Delta I^0_{298} + \Delta\alpha\,(T - 298) + (\Delta\beta/2)\,(T^2 - 298^2) + \\ + (\Delta\gamma/3)\,(T^3 - 298^3). \qquad (527)$$

Определение абсолютной величины энтропии веществ. При температуре T

$$S^0_T = S^0_{298} + \int_0^T C_p\,\mathrm{d}T/T.$$

Использование зависимости для теплоемкости после интегрирования дает

$$S^0_T = S^0_{298} + \alpha\ln(T/298) + \beta\,(T - 298) + (\gamma/2)\,(T^2 - 298^2). \qquad (528)$$

При этом если агрегатное состояние вещества при стандартных условиях отличается от агрегатного состояния его при определяемой температуре T, то необходимо учесть изменения энтропии при соответствующих фазовых превращениях

$$\Delta S = \Delta I_{\text{ф.п}}/T_{\text{ф.п}},$$

где $\Delta I_{\text{ф.п}}$ и $T_{\text{ф.п}}$ — соответственно скрытая теплота и температура фазового превращения.

Определение изменения энтропии системы при реакции. При стандартных условиях

$$\Delta S^0_{298} = \Sigma (\nu S^0_{298})_к - \Sigma (\nu S^0_{298})_н. \quad (529)$$

При температуре T $\quad \Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \int\limits_{298}^{T} \Delta C_p \, dT/T.$

Используя зависимости для теплоемкости веществ от температуры, после интегрирования получаем

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \Delta\alpha \ln (T/298) + \Delta\beta (T - 298) + \\ + (\Delta\gamma/2)(T^2 - 298^2). \quad (530)$$

Определение стандартного химического сродства (изменение свободной энтальпии системы при реакции). При стандартных условиях [в соответствии с уравнением (511)]

$$\Delta G^0_{298} = \Sigma (\nu \Delta G^0_{298})_к - \Sigma (\nu \Delta G^0_{298})_н. \quad (531)$$

Используя выражение $\Delta G = \Delta I - T\Delta S$, справедливое для процесса $T = \text{const}$, можно стандартное химическое сродство ΔG^0_{298} выразить формулой

$$\Delta G^0_{298} = \Delta I^0_{298} - 298 \Delta S^0_{298}, \quad (532)$$

где ΔI^0_{298} и ΔS^0_{298} определяются соответственно выражениями (526) и (529).

При температуре $T \Delta G^0_T = \Delta I^0_T - T\Delta S^0_T$.

Подставляя соответствующие выражения для ΔI^0_T (527) и для ΔS^0_T (530), это выражение можно записать так:

$$\Delta G^0_T = \Delta G^0_{298} - \Delta\alpha T \ln (T/298) + (T - 298)(\Delta\alpha - \Delta\beta T) + \\ + (1/2)(T^2 - 298^2)(\Delta\beta - \Delta\gamma T) - (1/3)(T^3 - 298^3)\Delta\gamma. \quad (533)$$

Определение константы равновесия реакции. Используем уравнение $\Delta G^0 = -R_\mu T \ln K_p$. При стандартных условиях

$$K_p = e^{-\Delta G^0_{298}/(298 R_\mu)}. \quad (534)$$

При температуре T

$$K_p = e^{-\Delta G^0_T/(R_\mu T)}. \quad (535)$$

Если таблицы стандартных величин содержат только величины ΔI^0_{298} и S^0_{298}, то ΔG^0_{298} находится, как указывалось выше, из выражения (532).

В теплотехнических расчетах широко используют таблицы полных энтальпий веществ. Законы термодинамики определяют начало отсчета только для одной из экстенсивных функций состояния, неподдающихся непосредственному измерению, — энтропии. Поэтому на основе законов термодинамики может быть вычислено только абсолютное значение этой функции. Определение абсолютного значения других функций, в частности энтальпии, связано с установлением (произвольным) начала отсчета функции, т. е. состояния, в котором значение функции полагаем равным нулю.

Так как в расчетах приходится иметь дело с изменениями функций, значения которых не зависят от начала отсчета их, то начало отсчета при определении абсолютного значения энтальпии не имеет принципиального значения. При создании таблиц полных энтальпий за начало отсчета энтальпий элементов было принято их стандартное состояние, наиболее распространенное в природе (O_2, H_2, N_2, Cl_2, F_2 и т. д. в газообразном состоянии, C в форме графита, металлы), при температуре T_0 и давлении $p_0 = 0{,}1012$ МПа, т. е. $I_{пT_0} = 0$.

Энтальпию химических соединений при стандартных параметрах (T_0 и p_0) полагаем равной тепловому эффекту образования их из элементов при этих параметрах, т. е. для химического соединения $I_{пT_0} = \Delta I^0_{T_0}$.

В соответствии с принятым началом отсчета полная энтальпия химического соединения (вещества) при температуре T

$$I_{пT} = \Delta I^0_{T_0} + (I^0_T - I^0_{T_0}),$$

где $\Delta I^0_{T_0}$ — тепловой эффект образования вещества из элементов при T_0 и $p_0 = 0{,}1012$ МПа (он должен определяться с учетом фазовых превращений); I^0_T и $I^0_{T_0}$ — энтальпии вещества соответственно при температурах T и T_0.

За температуру начала отсчета полных энтальпий обычно принимают одно из следующих значений температур: 293,15; 298,15; 0 К.

В таблицах полных энтальпий веществ принято $T_0 = 293{,}15$ К. Полная энтальпия вещества $I_{пT}$ при температуре T в таком случае

$$I^0_{пT} = \Delta I^0_{293} + (I^0_T - I^0_{293}). \qquad (536)$$

Изменение энтальпии вещества при изменении его температуры от стандартного значения ($T_0 = 293$ К) до температуры T

$$I^0_T - I^0_{293} = \int_{293}^{T} C_p \, dT,$$

где $C_p = f(T)$ — зависимость теплоемкости вещества от температуры.

При наличии таблиц полных энтальпий определение необходимых величин при температуре T может быть сделано с помощью следующих уравнений:

определение теплового эффекта реакции — по формуле

$$\Delta I^0_T = \Sigma \nu I^0_{пT}. \qquad (537)$$

Это уравнение находится в соответствии с уравнением (527) и может быть сведено к нему с использованием уравнения (536);

определение изменения энтропии системы при реакции — из выражения

$$\Delta S^0_T = \Sigma \nu S^0_T; \qquad (538)$$

определение химического сродства. На основе уравнения

$$\Delta G^0_T = \Delta I^0_T - T \Delta S^0_T$$

запишем выражение для химического сродства

$$\Delta G_T^0 = \Sigma \nu I_{nT}^0 - T \Sigma \nu S_T^0. \qquad (539)$$

Определение константы равновесия — из выражения

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p.$$

Сравнивая соответственно уравнения (527) и (537), (530) и (538), (533) и (539), можно заметить, что при наличии таблиц полных энтальпий и абсолютных энтропий веществ при различных температурах расчеты по определению тепловых эффектов, изменений энтропий и констант равновесия реакций существенно упрощаются.

§ 84. Определение параметров состояния и состава рабочих тел и продуктов сгорания

В тепловых машинах в качестве рабочего тела часто используются смеси реальных газов. Такие машины работают обычно при сравнительно низких давлениях и высоких температурах. Поэтому во многих случаях с достаточной степенью точности при расчетах можно использовать уравнение состояния идеального газа с учетом зависимости теплоёмкости от температуры. Целесообразно при этом вместо параметров состояния p, v, T применять калорические u, i, s, которые обладают свойством аддитивности (изменение энтропии при смешении обычно не учитывается), а их значения для отдельных компонентов находятся по таблицам. В табл. 7 приведены внутренние молярные энергии, а в табл. 8 — молярные энтропии продуктов сгорания.

При определении энтальпии пользуются соотношением (44).

Для смеси газов

$$i_m = \sum_{k=1}^{k=n} g_k i_k; \quad s_m = \sum_{k=1}^{k=n} g_k s_k; \quad u_m = i_m - p_m v_m, \qquad (540)$$

где g_k — массовая доля k-го компонента.

Свойство аддитивности калорических параметров позволяет рассчитывать рабочие процессы с переменной массой рабочего тела, использовать различные диаграммы или аналитические методы.

Аналитический расчет параметров процессов начинается с предварительного определения по начальным условиям и характеру самого процесса параметров состояния в начальной (p_1, v_1, T_1, i_1, s_1) и конечной (p_2, v_2, T_2, i_2, s_2) точках процесса. Затем по общей для всех процессов и любых агрегатных состояний зависимости определяется изменение внутренней удельной энергии рабочего тела $\Delta u = u_2 - u_1 = i_2 - i_1 - (p_2 v_2 - p_1 v_1)$.

Теплота, участвующая в процессах, зависит от характера процесса и определяется для:

изохорного процесса (v = const) — по формуле (280) или $q = i_2 - i_1 - v(p_2 - p_1)$;

изобарного процесса (p = const) — по формуле (287);

изотермного процесса (T = const) — по формуле (292);

адиабатного процесса $q = 0$.

Таблица 7

t, °C	Δ u, Дж/моль								
	H_2	N_2	O_2	CO	H_2O	CO_2	SO_2	воздух	N_2 воздуха
200	4 158	4 191	4 329	4 204	5 162	6 373	6 842	4 208	4 174
600	12 615	13 113	14 080	13 285	16 731	22 559	23 472	13 264	13 046
1000	21 491	23 036	24 812	23 380	30 292	41 292	41 936	23 317	22 911
1400	31 050	33 604	36 083	34 103	45 680	61 293	61 046	33 977	33 416
1800	41 221	44 599	47 769	45 194	62 449	82 115	80 683	45 060	44 344
2200	51 922	55 833	59 781	56 524	80 260	103 380	—	56 411	55 490
2600	63 039	67 234	72 192	68 013	98 993	125 030	—	67 950	66 828
3000	74 411	78 770	84 845	79 603	118 480	146 900	—	79 661	78 288

Примечание. В данной системе отсчета разности внутренних молярных энергий условно принимается, что внутренняя энергия указанных веществ при 0 °C равна нулю.

Таблица 8

T, K	S°, Дж/(моль·K)										
	CO_2	H_2O	CO	OH	NO	H_2	O_2	N_2	H	O	N
500	234,94	206,60	213,23	199,10	226,30	145,74	220,77	206,77	125,45	172,21	164,06
1000	269,35	232,87	234,96	219,78	248,58	166,24	243,68	228,23	139,86	186,82	178,48
1500	292,31	250,67	248,86	232,66	262,77	178,88	258,18	241,95	148,30	195,29	186,91
2000	309,48	264,62	259,15	242,41	273,21	188,46	268,88	252,16	154,28	201,28	192,89
2500	327,18	276,10	267,32	250,32	281,47	196,29	277,44	260,27	158,92	205,94	197,54
3000	334,58	285,83	274,08	256,98	288,29	202,94	284,63	266,99	162,72	209,75	201,35
3500	344,34	294,24	279,84	262,74	294,11	208,74	290,86	262,74	165,92	212,99	204,60
4000	352,89	301,64	251,37	267,85	299,18	213,90	296,37	277,75	168,70	215,92	207,48

Для определения теплоты, участвующей в политропном процессе, необходимо воспользоваться дополнительными условиями, например условиями теплообмена. С точностью ±5% удельную теплоту политропного процесса можно определить по приближенной зависимости (337).

Затем вычисляются по общим для всех процессов формулам удельная работа процесса $l = q - \Delta u$ и располагаемая удельная работа $l_0 = q - \Delta i$.

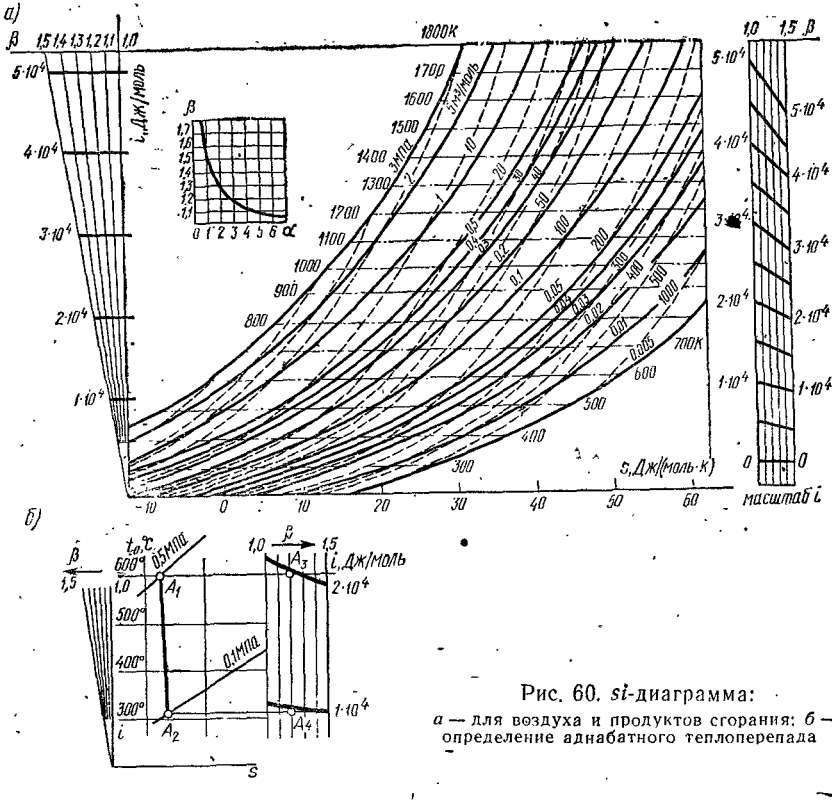

Рис. 60. *si*-диаграмма:
а — для воздуха и продуктов сгорания; *б* — определение адиабатного теплоперепада

При расчетах тепловых процессов и параметров реальных рабочих тел часто используют специально составленные для этих целей *si*-диаграммы. В этом случае для каждого состава смеси газов должна быть разработана отдельная такая диаграмма. Однако практика расчетов показывает, что достаточно располагать лишь несколькими диаграммами для наиболее употребительных топлив и для нескольких значений коэффициентов избытка окислителя α

В качестве примера на рис. 60, *а* приведена универсальная молярная *si*-диаграмма, построенная на кафедре газовых турбин Казанского авиационного института, пригодная как для воздуха, так и для продуктов сгорания различного состава. Средняя часть этой диаграммы построена в прямоугольной системе координат (энтальпия i — по ор-

динате, энтропия s — по абсциссе). На диаграмме нанесены сетки изобар, изохор и изотерм.

Коэффициент β, учитывающий отклонение свойств продуктов сгорания топлива состава 85% С, 15% Н от свойств чистого воздуха, определяется по формуле

$$\beta = 1 + (\beta_г - 1)/\alpha,$$

где $\beta_г$ — постоянная величина; α — коэффициент избытка воздуха.

Для продуктов сгорания топлива $\beta_г = 1{,}5$ при $\alpha = 1$, а для чистого воздуха $\beta_г = 1$. Для газовой смеси произвольного состава Лютц и Вольф предлагают использовать формулу

$$\beta = 0{,}96 r_{N_2} + 1{,}23 r_{O_2} + 2{,}2 r_{H_2O} + 4 r_{CO_2},$$

где r — объемная доля.

Пусть, например, необходимо определить адиабатный перепад энтальпии и построить на si-диаграмме процесс расширения продуктов сгорания нефти при снижении давления от 0,5 до 0,1 МПа, если в камере сгорания турбины коэффициент избытка воздуха $\alpha = 2{,}65$ и температура 873 К. Для этого следует определить коэффициент β, равный 1,2, и из точки пересечения изобары 0,5 МПа и изотермы 873 К (A_1 на рис. 60, *б*) провести адиабату A_1A_2 параллельно лучу $\beta = 1{,}2$ с левой стороны диаграммы до пересечения с изобарой 0,1 МПа. Температура в конце адиабатного расширения составляет 578 К. Затем проектирование точек A_1 и A_2 на вертикальный луч $\beta = 1{,}2$ (в правой части диаграммы) дает $i_1 = 18980$ Дж/моль (точка A_3) и $i_2 = 9218$ Дж/моль (точка A_4). Следовательно, адиабатный перепад энтальпии $\Delta i = 18980 - 9218 = 9762$ Дж/моль. Каждая составленная подобным образом диаграмма предусматривает определенные условия ее применения. Нарушение этих условий может привести к заметным погрешностям.

При анализе рабочих процессов теплового двигателя большое значение имеет определение состава и температуры продуктов сгорания. Для многих тепловых двигателей (дизелей, газовых турбин и т. д.) сгорание можно считать полным, так как отношение действительного количества окислителя к теоретически необходимому для полного окисления (коэффициент избытка окислителя α) в них больше единицы ($\alpha > 1$). В таком случае без учета диссоциации для 1 кг углеводородного топлива (С, Н, О) можно записать химические реакции окисления отдельных составляющих его в виде

$$C + O_2 = CO_2$$

или, учитывая, что 1 кмоль С соответствует 12 кг, для С кг углерода имеем С/12 кмоль CO_2;

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

или, учитывая, что 1 кмоль H_2 соответствует 2 кг, для Н кг водорода имеем Н/2 кмоль H_2O.

Кроме того, в продуктах сгорания останутся азот и неиспользованный кислород:

$$N_2 = 0{,}79\,\alpha\,L_0 \text{ кмоль};\quad O_2 = 0{,}21\,L_0\,(\alpha - 1) \text{ кмоль},$$

где L_0 — необходимое количество воздуха для сгорания 1 кг топлива, кмоль/кг.

Последние соотношения справедливы для воздуха, содержащего по объему 21% кислорода и 79% азота.

Расчет состава продуктов сгорания с учетом диссоциации проводится в предположении достижения химического равновесия, т. е. при выполнении условий обратимости протекания реакций ($ds = 0$) и равенства химических потенциалов реагирующих компонентов.

Система уравнений для определения состава и температуры продуктов сгорания топлива (1 кг горючего + ν кг окислителя), состоящего из углерода, водорода, кислорода и азота, характерного для тепловых двигателей, может быть записана в следующем виде:

$$CO_2 \rightleftarrows CO + {}^1/_2 O_2,\quad K_{p_1} = p_{CO}\,p_{O_2}^{1/2}/p_{CO_2} = f_1(T);$$

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + {}^1/_2 O_2,\quad K_{p_2} = p_{H_2}\,p_{O_2}^{1/2}/p_{H_2O} = f_2(T);$$

$$H_2O \rightleftarrows OH + {}^1/_2 H_2;\quad K_{p_3} = p_{OH}\,p_{H_2}^{1/2}/p_{H_2O} = f_2(T);$$

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO,\quad K_{p_4} = p_{NO}^2/p_{N_2}\,p_{O_2} = f_4(T);$$

$$H_2 \rightleftarrows 2H,\quad K_{p_5} = p_H^2/p_{H_2} = f_5(T);$$

$$O_2 \rightleftarrows 2O,\quad K_{p_6} = p_O^2/p_{O_2} = f_6(T);$$

$$N_2 \rightleftarrows 2N,\quad K_{p_7} = p_N^2/p_{N_2} = f_7(T).$$

Значения констант равновесия в зависимости от температуры приведены в табл. 9 (парциальные давления даны в 0,1 МПа).

Семь приведенных реакций при сгорании топлива являются наиболее вероятными. В уравнениях для них содержатся 11 неизвестных парциальных давлений элементов: p_{CO_2}, p_{H_2O}, p_{CO}, p_{N_2}, p_{H_2}, p_{O_2}, p_{NO}, p_{OH}, p_H, p_O и p_N, а также температура $T_{к.с}$ сгорания, которая определяет значения констант равновесия.

Давление p_m смеси газов вычисляем по формуле (231).

Количество продуктов (моль) сгорания n_m может быть определено в виде отношения

$$n_m = 1/M_m = p_m \Big/ \sum_{k=1}^{k=n} M_k\,p_k,$$

где M_m — кажущаяся молярная масса смеси; M_k — молярная масса k-го элемента.

Из уравнений баланса элементов в топливе и в продуктах сгорания получают еще четыре зависимости, дополняющие систему уравнений:

$$n_N = N_т/14 = (N_г + \nu N_0)/[(1 + \nu)14] = n_m p_N = n_m\,(2p_{N_2} + p_N + 2p_{NO})/p_m,$$

где n_N, $N_т$, $N_г$, N_0 — количество соответственно азота в продуктах сгорания, азота в топливе, азота в горючем, азота в окислителе, кмоль; ν — соотношение между массами горючего и окислителя; r_N — объемная доля азотсодержащих газов.

Таким образом, $N_т = (N_г + \nu N_0)/(1 + \nu) = 14\,(n_m/p_m) \cdot (2p_{N_2} + p_N + p_{NO})$.

По аналогии с азотом, для других составляющих элементов топлива

$$C_т = (C_г + \nu)C_0/\,(1 + \nu) = 12\,(n_m/p_m)\,(p_{CO_2} + p_{CO});$$

$$H_т = (H_г + \nu H_0)/(1 + \nu) = (n_m/p_m)(2p_{H_2O} + 2p_{H_2} + p_{OH} + p_H);$$

$$O_т = (O_г + \nu O_0)/)(1 + \nu) = 16\,(n_m/p_m) \times (2p_{O_2} + 2p_{CO_2} + p_{H_2O} + p_{CO} + p_{OH} + p_{NO} + p_O).$$

Последним уравнением в рассматриваемой системе является уравнение первого закона термодинамики, которое для $p = \mathrm{const}$ в изолированной системе может быть записано в виде $q = \Delta i = 0$ или

$$i_т = [i_{п.с}]\,T_{к.с} = (n_m/p_m) \sum_{k=1}^{k=n} i_k\,p_k = \sum_{k=1}^{k=n} i_k\,p_k \Big/ \sum_{k=1}^{k=n} M_k\,p_k \quad \text{или}$$

$$i_т = \frac{i_г + \nu i_б}{1 + \nu}, \qquad (541)$$

где $i_т$, $i_{п.с}$ — полная удельная энтальпия соответственно топлива и продуктов сгорания; i_k — полная удельная молярная энтальпия k-го компонента, Дж/моль; $T_{кс}$ — температура в камере сгорания; $i_г$, i_0 — полная удельная энтальпия соответственно горючего и окислителя.

С помощью таблиц полных энтальпий компонентов можно для данного состава продуктов сгорания найти полную энтальпию смеси.

В полученную систему из 14 уравнений (табл. 10) для определения состава и температуры продуктов сгорания топлива, состоящего из 1 кг горючего ($C_г$, $H_г$, $O_г$,

Таблица 9

T, К	K_{p1}	K_{p2}	K_{p3}	K_{p4}	K_{p5}	K_{p6}	K_{p7}
500	$0{,}9886 \cdot 10^{-25}$	$0{,}1302 \cdot 10^{-22}$	$0{,}3518 \cdot 10^{-26}$	$0{,}2587 \cdot 10^{-17}$	$0{,}4899 \cdot 10^{-40}$	$0{,}2944 \cdot 10^{-45}$	$0{,}1879 \cdot 10^{-68}$
1000	$0{,}6331 \cdot 10^{-10}$	$0{,}8728 \cdot 10^{-10}$	$0{,}3604 \cdot 10^{-10}$	$0{,}7302 \cdot 10^{-8}$	$0{,}5148 \cdot 10^{-17}$	$0{,}3631 \cdot 10^{-19}$	$0{,}8239 \cdot 10^{-31}$
1500	$0{,}587 \cdot 10^{-5}$	$0{,}1885 \cdot 10^{-5}$	$0{,}4016 \cdot 10^{-6}$	$0{,}1039 \cdot 10^{-4}$	$0{,}3087 \cdot 10^{-9}$	$0{,}2113 \cdot 10^{-10}$	$0{,}3527 \cdot 10^{-18}$
2000	$0{,}1371 \cdot 10^{-2}$	$0{,}2892 \cdot 10^{-3}$	$0{,}1378 \cdot 10^{-3}$	$0{,}3926 \cdot 10^{-3}$	$0{,}2631 \cdot 10^{-5}$	$0{,}5376 \cdot 10^{-6}$	$0{,}7829 \cdot 10^{-12}$
2500	$0{,}381 \cdot 10^{-1}$	$0{,}6037 \cdot 10^{-2}$	$0{,}4625 \cdot 10^{-2}$	$0{,}3391 \cdot 10^{-2}$	$0{,}6284 \cdot 10^{-3}$	$0{,}2423 \cdot 10^{-1}$	$0{,}5206 \cdot 10^{-8}$
3000	$0{,}3417$	$0{,}4628 \cdot 10^{-1}$	$0{,}4841 \cdot 10^{-1}$	$0{,}1472 \cdot 10^{-1}$	$0{,}2475 \cdot 10^{-1}$	$0{,}1441 \cdot 10^{-1}$	$0{,}1879 \cdot 10^{-5}$
3500	$1{,}61$	$0{,}2$	$0{,}2601$	$0{,}4115 \cdot 10^{-1}$	$0{,}3459$	$0{,}268$	$0{,}1278 \cdot 10^{-3}$
4000	$5{,}087$	$0{,}6042$	$0{,}9217$	$0{,}8851 \cdot 10^{-1}$	$2{,}519$	$2{,}408$	$0{,}3063 \cdot 10^{-2}$

Таблица 10

Обоснование	Исходные данные	Уравнение	Примечание
Закон действующих масс	Реакция диссоциации $CO_2 \rightleftarrows CO + 1/2\ O_2$	$K_{p_1} = \frac{p_{CO}\, p_{O_2}^{1/2}}{p_{CO_2}}$	K_p является функцией температуры
То же	Реакция диссоциации $H_2O \rightleftarrows H_2 + 1/2\ O_2$	$K_{p_2} = \frac{p_{H_2}\, p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}}$	То же
»	Реакция диссоциации $H_2O \rightleftarrows OH + 1/2\ H_2$	$K_{p_3} = \frac{p_{OH}\, p_{H_2}^{1/2}}{p_{H_2O}}$	»
»	Реакция окисления $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\ NO$	$K_{p_4} = \frac{p_{NO}}{p_{N_2}\, p_{O_2}}$	»
»	Реакция диссоциации $H_2 \rightleftarrows 2\ H$	$K_{p_5} = \frac{p_H^2}{p_{H_2}}$	»
»	Реакция диссоциации $O_2 \rightleftarrows 2\ O$	$K_{p_6} = \frac{p_O^2}{p_{O_2}}$	»
»	Реакция диссоциации $N_2 \rightleftarrows 2\ N$	$K_{p_x} = \frac{p_N^2}{p_{N_2}}$	»
Закон Дальтона	$p_m = \sum_{k=1}^{k=n} p_k$	$p_m = \sum_{k=1}^{k=n} p_k$	Смесь продуктов сгорания рассматривается как идеальный газ
Свойства смеси идеальных газов	$n_m = \frac{1}{M_m}$	$n_m = \frac{p_m}{\sum_{k=1}^{k=n} M_k\, p_k}$	То же
Закон сохранения массы	$N_т = N_{п.с}$	$N_т = 14 \frac{n_m}{p_m} (2\, p_{N_2} + p_N + p_{NO})$	»
То же	$C_т = C_{п.с}$	$C_т = 12 \frac{n_m}{p_m} (p_{CO_2} + p_{CO})$	»
»	$H_т = H_{п.с}$	$H = \frac{n_m}{p_m} (2\, p_{H_2} + 2\, p_{H_2O} + p_{OH} + p_H)$	»

Основание	Исходные данные	Уравнение	Примечание
Закон сохранения массы	$O = O_{п.с}$	$O_т = 16 \frac{n_m}{p_m} (2p_{O_2} + 2p_{CO_2} + p_{H_2O} + p_{CO} + p_{OH} + p_{NO} + p_O)$	Смесь продуктов сгорания рассматривается как идеальный газ
Первый закон термодинамики	$\Delta_i = 0$	$i_т = [i_{п.с}]_{Т_{к.с}}$	»

$N_г$) и ν кг окислителя, входит 14 неизвестных величин, а именно 11 парциальных давлений газов, составляющих смесь, и n_m, p_m и $T_{к.с}$. Поэтому принципиально система может быть решена. Доказано, что она имеет только одну-единственную систему корней, каждый корень которой имеет действительное положительное значение.

Решение рассматриваемой системы может быть осуществлено машинным или графоаналитическим методом. Для этого следует задаться несколькими значениями T', T'', T''' в области ожидаемой температуры, определить состав продуктов сгорания, $i'_{п.с}$, $i''_{п.с}$, $i'''_{п.с}$ и построить график зависимости $i = f(T)$ (рис. 61).

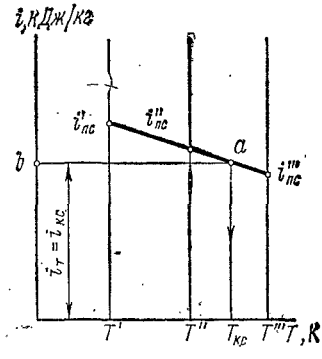

Рис. 61. Графоаналитический метод определения температуры сгорания

Для правильного выбора значения температуры надо воспользоваться уравнением (541), подсчитать значение $i_т$, отложить его на оси ординат и полученную точку b снести по горизонтали на построенную кривую. Проекция полученной таким образом точки a на ось абсцисс и даст искомую температуру $T_{к.с}$.

При сгорании топлива в камере с V = const аналогичная система уравнений записывается через константу равновесия K_v:

$$K_{v_1} = V_{CO} V_O^{1/2} / V_{CO_2} = f'_1(T); \quad K_{v_2} = V_{H_2} V_O^{1/2} / V_{H_2O} = f'_2(T);$$

$$K_{v_3} = V_{OH} V_{H_2}^{1/2} / V_{H_2O} = f'_3(T); \quad K_{v_4} = V_{NO} / V_{N_2} V_{O_2} = f'_4(T);$$

$$K_{v_5} = V_H^2 / V_{H_2} = f'_5(T); \quad K_{v_6} = V_O^2 / V_{O_2} = f'_6(T);$$

$$K_{v_7} = V_N^2 / V_{N_2} = f'_7(T);$$

$$C_т = \frac{12}{\sum_{k=1}^{k=n} M_k V_k} (V_{CO_2} + V_{CO});$$

$$H_т = \frac{1}{\sum_{k=1}^{k=n} M_k V_k} (2V_{H_2O} + 2V_{H_2} + V_{OH} + V_H);$$

$$N_т = \frac{14}{\sum_{k=1}^{k=n} M_k V_k} (2V_{N_2} + V_{NO} + V_N);$$

$$O_т = \frac{16}{\sum_{k=1}^{k=n} M_k V_k} (2V_{O_2} + 2V_{CO_2} + V_{H_2O} + V_{CO} + V_{OH} + V_{NO} + V_O);$$

$$u_т = (u_{п.с})_{T_{к.с}}; \quad M_m = \sum_{k=1}^{k=n} \frac{M_k V_k}{V_m}; \quad V_m = \sum_{k=1}^{k=n} V_k,$$

где V_k — парциальные объемы компонентов (объем k-го компонента при давлении смеси газов); $u_т$, $u_{п.с}$ — полная удельная внутренняя энергия топлива и продуктов сгорания, Дж/кг.

Энтальпия и внутренняя энергия связаны между собой зависимостью (44).

Глава XV
РАСТВОРЫ

§ 85. Состав и парциальные молярные свойства растворов

Раствором называется гомогенная смесь веществ, в которой все составляющие находятся в молекулярно-дисперсном состоянии. Поэтому раствор нельзя разложить на составляющие части с помощью чисто механических средств, без затраты работы. Растворы могут быть твердыми, жидкими и газообразными. Составляющие раствор вещества называются компонентами. Если содержание одного из компонентов в растворе значительно больше, чем суммарное содержание всех других компонентов, то этот компонент называется растворителем, а остальные — растворенными веществами.

Состояние раствора определяется двумя термодинамическими параметрами (обычно температурой и давлением) и составом, который часто называют концентрацией.

Способность веществ образовывать друг с другом растворы характеризуется их взаимной растворимостью. Вещества, находящиеся при температурах выше критической термодинамической температуры (газообразные), обладают неограниченной растворимостью, т. е. смешиваются в любых соотношениях при не слишком высоких давлениях. Вещества, находящиеся в жидком или твердом состоянии, могут обладать как неограниченной, так и ограниченной взаимной растворимостью.

Раствор с максимально возможной в данных условиях концентрацией вещества называется насыщенным.

При образовании раствора происходит перестройка молекулярной структуры как растворимого вещества, так и растворителя. Это связано с изменением взаимного расположения и ориентации молекул (а иногда и с изменением химического строения) и, следовательно, с изменением энергии молекулярного взаимодействия.

Перестройка структуры приводит к тому, что зависимость термодинамических свойств растворов от состава становится весьма сложной и эти свойства, вообще говоря, не могут быть получены из термодинамических свойств компонентов.

Примерами растворов служат морская вода, воздух, металлические сплавы и т. д. Растворимость жидкостей и твердых тел часто лимитирует работу энергоустановок при сверхвысоких и сверхнизких параметрах.

Состав раствора характеризуется массовой g_k или молярной x_k долей, определяемой в виде отношения

$$g_k = m_k \Big/ \sum_{k=1}^{k=n} m_k; \quad x_k = \frac{n_k}{\sum\limits_{k=1}^{k=n} n_k}, \tag{542}$$

Процесс растворения вещества обычно сопровождается поглощением теплоты.

Раствор, получающийся без изменения объема и теплового эффекта, называется идеальным.

Для компонентов раствора справедливы те же уравнения, что и для чистого вещества, однако в этом случае должны использоваться парциальные молярные величины. Так, если к конечному количеству раствора добавить бесконечно малое количество растворенного вещества dN_k, то свойства всего раствора изменяются. Например, объем V_Σ раствора изменится на

$$dV_\Sigma = (\partial V_\Sigma / \partial N_k)_{p,\, T,\, N_j}\, dN_k.$$

Производную $v_k = (\partial V_\Sigma / \partial N_k)_{p,\, T,\, N_j}$ в этом случае называют парциальным молярным объемом. Аналогично определяются парциальные молярные энтропия s_k, энтальпия i_k, свободная энергия F_k и т.д. Впервые понятие «парциальные молярные свойства растворов» было введено Д.И. Менделеевым в 1885 г.

§ 86. Уравнение Ван-дер-Ваальса для бинарных систем

В тех случаях, когда раствор состоит из одного растворителя и одного растворенного вещества, он называется бинарным раствором или бинарной системой. Изучение свойств бинарной системы имеет существенное практическое значение, так как, с одной стороны, бинарные растворы часто встречаются как в природе, так и в процессах производства, а с другой стороны, закономерности, выявленные при изу-

чении простейшей бинарной системы, могут быть использованы при изучении свойств многокомпонентных растворов.

Для бинарной смеси молярные доли компонентов (542) дают сумму 1. Если x — молярная доля растворенного вещества, то доля растворителя $\rightarrow 1 - x$.

В соответствии с последним выражением (150) для бинарного раствора $n_1 = 1 - x$; $n_2 = x$ и тогда

$$dG = vdp - sdT + \mu_1 d(1 - x) + \mu_2 dx \text{ или}$$

$$dG = vdp - sdT + (\mu_2 - \mu_1) dx \tag{543}$$

или в соответствии с преобразованием Лежандра

$$dG = vdp - sdT - xd(\mu_2 - \mu_1) + d[x(\mu_2 - \mu_1)]. \tag{544}$$

Выражение, стоящее в квадратных скобках, представляет собой химический потенциал растворителя μ_1. Действительно, при p, $T =$ const и при условии равновесия бинарной системы в соответствии с выражением (158) $\sum_{k=1}^{k=2} \mu_k n_k = 0 = \mu_1(1 - x) + \mu_2 x = 0$,

откуда

$$\mu_1 = x(\mu_2 - \mu_1). \tag{545}$$

Выражение (543) представляет собой полный дифференциал, поэтому

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,x} = v; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,x} = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{p,T} = \mu_2 - \mu_1. \tag{546}$$

В соответствии с последним выражением $xd(\mu_2 - \mu_1) = xd(\partial G/\partial x)_{p,T}$ и тогда

$$xd(\mu_2 - \mu_1) = x\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,x} dp + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,x} dT + \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} dx\right] =$$

$$= x\left[\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{p,T} dp - \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_{p,T} dT + \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} dx\right]. \tag{547}$$

При $T =$ const в соответствии с уравнением (108) $dG = vdp$. Так как для идеального газа $pv = RT$, то $dG = RTdp/p$, или после интегрирования

$$G = RT \ln p + G(T). \tag{548}$$

Для бинарной смеси в соответствии с выражением (235)

$$p_1 = r_1 p_\Sigma = n_1 p_\Sigma = (1 - x) p_\Sigma; \quad p_2 = x p_\Sigma,$$

поэтому свободная энтальпия такого раствора определяется суммой:

$$G = G_1 + G_2 = (1 - x) R_\mu T \ln (1 - x) p_\Sigma + xRT \ln x p_\Sigma +$$

$$+ G_1(T) + G_2(T) = RT \ln p_\Sigma + RT[(1 - x) \ln (1 - x) +$$

$$+ x \ln x] + G_1(T) + G_2(T).$$

После двойного дифференцирования

$$(\partial^2 G/\partial x^2)_{p,T} = RT/x(1 - x). \tag{549}$$

Таким образом, с учетом (545), (546), (547) и (549) зависимость (544) получит вид

$$dG = vdp - sdT - x\,[(dv/dx)_{p,\,T}\,dp - (ds/dx)_{p,\,T}\,dT + RT/x \times$$
$$\times (1 - x)\,dx] + d\mu_1 = [v - x\,(dv/dx)_{p,\,T}]\,dp - [s + x\,(ds/dx)_{p,\,T}] \times$$
$$\times\,dT + [xRT/x\,(1 - x)]\,dx + d\mu_1. \qquad (550)$$

Если предположить, что бинарный раствор находится в двух фазах в состоянии равновесия ($G = G_{min}$; $dG = dG_1 + dG_2 = 0$; $\mu_1' = \mu_1''$; $d\mu_1 = 0$), то

$$[v'' - v' - (x'' - x')\,(dv/dx)]\,dp = [s'' - s' - \qquad (551)$$
$$- (x'' - x')\,(ds/dx)]\,dT + RT\,[(x'' - x')/x\,(1 - x)]\,dx.$$

Уравнение (551) связывает термодинамические параметры раствора с концентрацией и позволяет получить все основные закономерности бинарных растворов. Оно было получено Ван-дер-Ваальсом на основе соотношения Гиббса — Дюгема для систем с переменным числом частиц. При применении уравнения (551) к той или иной фазе раствора необходимо параметры, оставшиеся без индексов, снабдить индексом, соответствующим рассматриваемой фазе.

§ 87. Законы Рауля и Генри

Наиболее простые термодинамические соотношения получаются для разбавленных растворов, т. е. таких, в которых содержание растворенного вещества мало по сравнению с содержанием растворителя. Свойства бесконечно разбавленных растворов сохраняются и при конечных концентрациях, причем предельные концентрации можно определить лишь опытным путем. Экстраполяция свойств реальных растворов, найденных экспериментально, до бесконечно малых концентраций является методом проверки и обобщения экспериментальных данных.

Для разбавленных растворов можно пренебречь изменениями объема и энтропии раствора в зависимости от доли растворенного вещества и принять $dv/dx = 0$; $ds/dx = 0$.

Если объем v'' пара определить по уравнению состояния идеального газа и учесть, что удельный объем жидкости v' мал по сравнению с объемом пара v'', то $v' = 0$ и $v'' = R_\mu T/p$. Предполагая, что растворенное вещество нелетучее ($x'' = 0$), уравнение (551) для процесса $T =$ const можно записать в виде

$$dp/p = -\,dx'\,(1 - x').$$

После интегрирования (при $p = p_0$; $x' = 0$) $\ln p/p_0 = \ln (1 - x')$, откуда

$$(p_0 - p)/p_0 = x' \qquad (552)$$

Полученное соотношение показывает, что *относительное понижение давления пара раствора пропорционально молярной доле растворенного вещества*. Выражение (552) является математической формулировкой экспериментального закона Рауля.

Из выражения (552) также следует, что при изменении температуры в небольших пределах относительное понижение давления пара раствора не зависит от температуры.

Уменьшение давления пара над раствором по сравнению с чистым растворителем подтверждает принцип Ле Шателье. Так, например, при добавлении соли в систему вода — пар часть пара переходит в жидкость, его давление падает, а доля растворенного вещества уменьшается. Закон Рауля используется для экспериментального определения молярной массы различных веществ. Действительно, если m_1 и m_2 — соответственно массы растворителя и растворенного вещества ($m_2 \ll m_1$), то

$$x = \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2}; \quad M_2 = \frac{p_0}{p_0 - p} \frac{m_2}{m_1} M_1.$$

При $dv/dx = 0$; $ds/dx = 0$; $v' = 0$; $v'' = RT/p$; $x'' = 0$; $x' \ll 1$ уравнение (551) для процесса $p = \text{const}$

$$(s'' - s')\, dT = RT\, dx$$

может быть записано в конечных разностях

$$T(s'' - s')\, \Delta T = RT^2 \Delta x. \tag{553}$$

Так как $T(s'' - s') = M_1 r$ — молярная теплота фазового перехода (для 1 кмоля), а $\Delta x = \frac{m_2 M_1}{m_1 M^2}$, то зависимость (553) можно использовать для определения изменения ΔT температуры кипения и температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем

$$\Delta T = \frac{RT^2}{M_1 r} \Delta x = \frac{RT^2 m_2}{M_2 r m_1}. \tag{554}$$

Явление изменения температуры фазового перехода при образовании раствора широко используется на практике (например, в зимнее время при поливке улиц раствором солей).

В тех случаях, когда в жидкости растворяется газ, для процесса $T = \text{const}$ выполняются условия

$$dv/dx = 0;\ ds/dx = 0;\ v' = 0;\ v'' = RT/p$$

и уравнение (551) при $x'' = 1$ получит вид $dp/p = dx'/x'$ или

$$x' = Cp, \tag{555}$$

где C — постоянная величина.

Соотношение (555) утверждает, что *количество растворенного в жидкости газа прямо пропорционально его давлению*. Это закон Генри, также имеющий большое практическое значение. Достаточно напомнить о кессонной болезни, связанной с выделением газов из крови при понижении внешнего давления.

§ 88. Закон осмотического давления Вант-Гоффа

Избирательная диффузия через полупроницаемые перегородки (пропускающие растворитель и задерживающие растворенное вещество) носит название осмоса. Осмотические явления имеют большое значение для физиологических и технических процессов.

Так как часть объема в растворе занята молекулами растворимого вещества, то число молекул растворителя, встречающихся со стенкой со стороны чистого растворителя, больше, чем со стороны раствора. Поэтому при $p, T = \text{const}$ молекулы растворителя проникают в раствор. Равновесие наступит тогда, когда избыток давления со стороны раствора (осмотическое давление) при $T = \text{const}$ или избыток температуры (осмотическая температура, с ростом которой растет интенсивность движения молекул) при $p = \text{const}$ компенсируют избыточный поток молекул растворителя.

Если пренебречь изменением объема раствора с изменением молярной доли ($dv/dx = 0$), то при равновесии ($dG = 0$; $d\mu = 0$) и при $T = \text{const}$ уравнение (550) для однофазной бинарной системы получит вид

$$vdp = \frac{-RT}{1-x}\,dx.$$

После интегрирования ($v = \text{const}$) и введения осмотического давления ($p_{осм} = p - p_0$) имеем

$$p_{осм} = -(RT/v)\ln(1-x). \qquad (556)$$

Если в полученном выражении логарифм разложить в ряд

$$p_{осм}\,v = R_\mu T\,(x + x^2/2 + x^3/3 + \ldots)$$

и затем ограничиться только первым членом разложения, то получим уравнение

$$p_{осм}v = RTx \qquad (557)$$

— закон осмотического давления Вант-Гоффа. Уравнение (557) по форме совпадает с уравнением состояния идеального газа и показывает, что *осмотическое давление равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа занимало тот же объем при той же температуре.*

Если воспользоваться уже изложенной методикой преобразования уравнения (550), т. е. принять $p = \text{const}$ и считать, что теплообмена с окружающей средой не происходит (система адиабатна и $s = \text{const}$), и ввести осмотическую температуру $T_{осм} = T - T_0$ и $(dG/dT)_{p,x} = -s$, то $\ln(1 + T_{осм}/T) = (R/s)\ln(1-x)$ и

$$T_{осм} = \frac{R}{(\partial G/\partial T)_{p,x}}\,x. \qquad (558)$$

Следовательно, одностороннего тока растворителя через полупроницаемую перегородку не будет только при создании соответствующей разницы температур $T_{осм}$ между раствором и растворителем.

Наличие избытка давления в виде $p_{осм}$ приводит к тому, что при введении в раствор новой порции растворителя Δm_1 (при разбавлении раствора) объем раствора изменяется на ΔV, при этом затрачивается работа, превращающаяся затем в теплоту разбавления, а именно

$$\lambda = p_{осм}\Delta V/\Delta m_1 = p_{осм}v.$$

При конденсации пара растворителя, полученного при испарении из раствора, та же работа в виде теплоты добавится к теплоте испарения $r_0 = r + \lambda$ или $\lambda = r_0 - r$, где r — удельная теплота испарения.

Разность удельных теплот испарения находят по уравнению (551), которое при $\frac{\partial v}{\partial x} = 0$; $\frac{\partial s}{\partial x} = 0$; $x = \text{const}$ превращается в уравнение Клапейрона — Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{M_1 r}{[T(v'' - v')]}.$$

Если пренебречь объемом жидкой фазы и принять $v'' = RT/p$, то интегрирование в пределах от p до p_0 приведет к уравнению

$$\lambda = r_0 - r = M_1 RT^2 \frac{d}{dT}\left(\ln \frac{p_0}{p}\right), \qquad (559)$$

справедливому для любых растворов.

§ 89. Первый и второй законы Коновалова

При исследовании растворов применяют диаграммы состояния, на которых по оси абсцисс откладываются доли, а по оси ординат — давление (62, *а*) или температура (рис. 62, *б*). Характер граничных кривых на этих диаграммах устанавливается с помощью законов Коновалова.

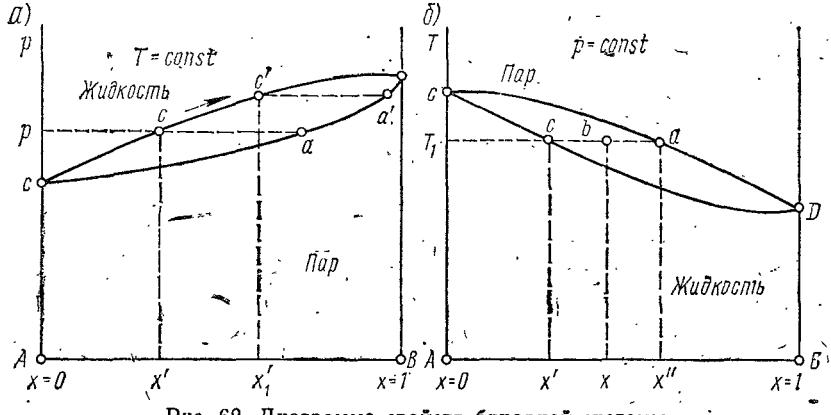

Рис. 62. Диаграмма свойств бинарной системы:
а — при $p = \text{const}$; *б* — при $T = \text{const}$

Рассмотрим двухфазную систему из двух жидкостей и их паров. При постоянной температуре $T = \text{const}$ уравнение (551) с учетом формулы (549) для жидкой и парообразной фаз примет вид

$$\left[v'' - v' - (x'' - x')\frac{\partial v'}{\partial x''}\right] dp = (x'' - x')\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{p,\,T} dx'; \qquad (560)$$

$$\left[v'' - v' - (x'' - x')\frac{\partial v''}{\partial x''}\right] dp = (x'' - x')\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{p,\,T} dx''. \qquad (561)$$

При температурах, превышающих критическую, в квадратных скобках уравнений доминирует объем пара v''. При равновесии имеет место $G = G_{min}$ и, следовательно, $(d^2G/dx^2)_{p,\,T} > 0$. Деление уравнения (560) на уравнение (561) приводит к условию $dx'/dx'' > 0$, свидетельствующему о том, что *при повышении молярной доли компонента в жидкой фазе увеличивается его доля и в парообразной.*

Из уравнения (561) следует, что

$$dp/dx'' = \frac{(x'' - x')\,(\partial^2 G/\partial x^2)_{p,\,T}}{v'' - v' - (x'' - x')\,\partial v''/\partial x''}, \qquad (562)$$

Это выражение при $x'' > x'$ и предположениях, указанных выше, приводит к выводу, что

$$dp/dx'' > 0. \qquad (563)$$

Следовательно, *давление пара смеси растет с увеличением доли того компонента, которого больше в парообразной фазе, или что пар бинарной смеси в большем количестве, чем жидкость, содержит тот компонент, с увеличением доли которого растет давление пара смеси.* Этот вывод составляет первый закон Коновалова.

Анализ диаграмм состояния показывает, что жидкость и пар имеют разный состав x' и x'' при одном и том же давлении (рис. 62, *а*) или одной и той же температуре (рис. 62, *б*), т. е. линии кипения жидкости и конденсации пара не совпадают. На этом основаны процессы перегонки и ректификации, имеющие большую роль при производстве моторных топлив и масел. Из первого закона Коновалова также следует, что кривая кипения жидкости и кривая конденсации пара одновременно или опускаются, или поднимаются.

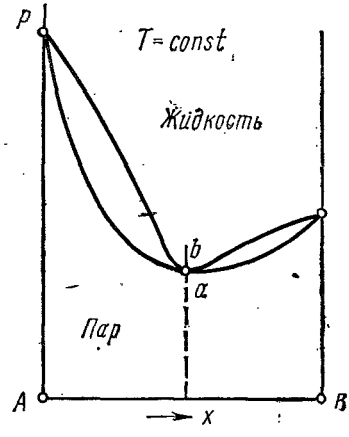

Рис. 63. Фазовая диаграмма с азеотропной точкой

Пусть точка *b* (рис. 62, *б*) характеризует смесь состава *x*. Область между кривыми принадлежит гетерогенной смеси (пар состава x'' и жидкость состава x'). Если 1 кг смеси образует m кг пара и $(1 - m)$ кг жидкости, то

$$x = mx'' + (1 - m)\,x',$$

откуда

$$m = (x - x')/(x'' - x') = \overline{bc}/\overline{ac} \text{ и } 1 - m = (x'' - x)/(x'' - x') = \overline{ab}/\overline{ac},$$

т. е. $(1 - m)/m = (x'' - x)/(x - x') = \overline{ab}/\overline{bc}$.

Полученное соотношение часто называют правилом рычага. Так как $(d^2G/dx^2)_{p,T} > 0$ и знаменатель принимает конечное значение, то из уравнения (562) следует, что при $x'' = x'$

$$dp/dx = 0. \qquad (564)$$

Этот вывод составляет второй закон Коновалова: *если кривая давления пара бинарной смеси проходит через экстремум* (рис. 63), *то состав пара и жидкости в точке экстремума одинаков* ($x'' = x'$).

Состав смеси в точке экстремума называется азеотропным. Знание точек экстремума имеет большое практическое значение, так как при достижении их из-за равного состава $x'' = x'$ кончается процесс ректификации. Те же закономерности имеют место для твердых растворов, причем область пара занимает на диаграмме состояний жидкий расплав, а область жидкости — смешанные кристаллы.

§ 90. Реальные и многокомпонентные растворы

Растворы, образуемые сходными по химическому составу и физическим свойствам веществами, считаются идеальными. Отклонения от поведения идеальных растворов вызываются как химическими эффектами (ассоциацией, сольватацией и т. д.), так и физическими (различием молярных объемов, межмолекулярных сил и т. д.). Отклонения первого вида с ростом температуры уменьшаются, а второго — возрастают. Однако многие растворы ведут себя практически как идеальные. Учитывая простоту закономерностей для идеальных растворов и сложность реальных систем, часто сознательно допускают некоторую неточность, считая реальный раствор идеальным. Ответ на вопрос, до каких концентраций и с какой степенью точности поведение данного раствора подчиняется законам идеального раствора, может дать только эксперимент.

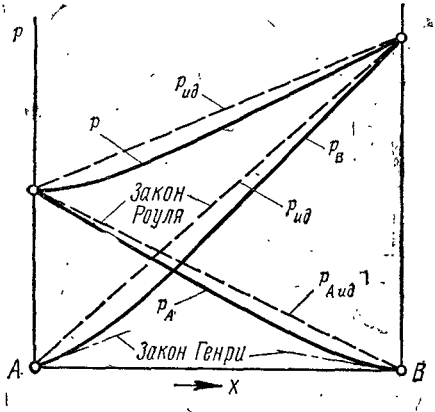

Рис. 64. Зависимость парциальных и общего давлений пара от состава для идеального и реального растворов

Растворы, для которых зависимость парциальных и общего давления от состава выражается прямыми линиями [закон Рауля (552) на рис. 64], представляют тот предел, к которому приближаются реальные растворы. Исходя из этого, реальные растворы и соответствующие им графики классифицируют по характеру отклонений от закона Рауля. Кривые, построенные по экспериментальным данным при $r_1 \to 1$ и $r_2 \to 1$, должны быть касательными к прямым, выражающим закон Рауля (разбавленный раствор), а при $r_1 \to 0$ и $r_2 \to 0$ иметь касатель-

ные прямые, соответствующие закону Генри (555). Обычно оба компонента имеют отклонения одного знака от закона Рауля. С увеличением отклонений от этого закона прямолинейные отрезки изотерм на диаграмме состояний «давление—состав» сокращаются и может появиться экстремум. В точках экстремума растворы обладают предельными отклонениями от закона Рауля. Для всех реальных растворов сохраняются законы Коновалова.

Трех- и многокомпонентные растворы являются более сложными системами. При изучении таких систем основное значение имеет экспе-

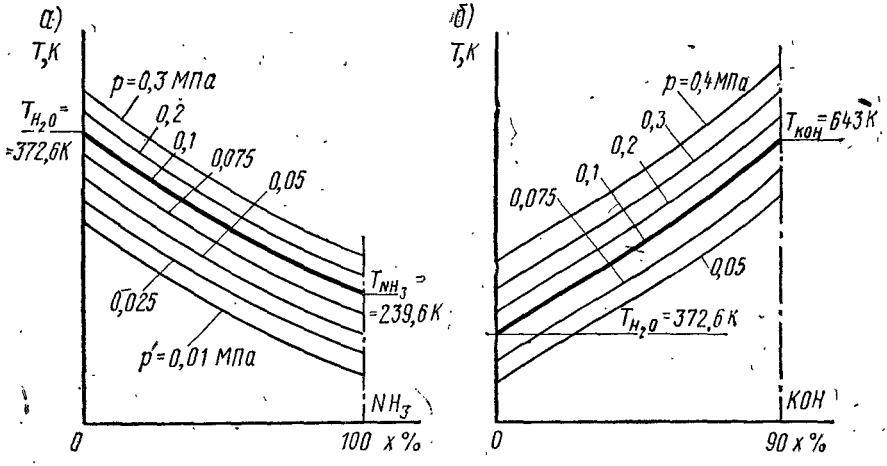

Рис. 65. xT-диаграмма кипения раствора:
а — NH_3 в воде; *б* — KOH в воде

римент. Состав трехкомпонентных растворов изображается с помощью точек, расположенных на плоскости равностороннего треугольника, вершины которого отвечают индивидуальным веществам. Диаграммы строят по экспериментальным точкам. Так же как для бинарных систем, здесь применимо правило рычага.

Для изображения состава четырехкомпонентных систем применяется правильный тетраэдр.

Реальные растворы часто используются в качестве рабочих тел в таких теплотехнических установках, как парогенераторы, кондиционеры, абсорбционные холодильные машины и др. Так, например, в абсорбционных холодильных машинах применяются растворы H_2SO_4, KOH, NaOH в воде. Так как аммиак лучше других веществ растворяется в воде (1 объем воды при 0°C растворяет 1000 объемов NH_3), он используется наиболее часто. В генераторе такой машины за счет подведенной извне теплоты испаряется водоаммиачный раствор, температура кипения которого на ΔT (554) ниже температуры кипения чистого растворителя при том же давлении (рис. 65, *а*). Согласно (563), состав полученного пара отличается от состава раствора и содержит в большем количестве аммиак, который имеет меньшую температуру

кипения при данном давлении (рис. 65, *а*). Так как согласно (556) давление чистого растворителя больше давления растворителя в растворе, то при одинаковом внешнем давлении пар из раствора имеет большую температуру, чем пар, полученный при испарении чистого NH_3, т. е. пар из раствора будет перегретым. Как и любой процесс парообразования, процесс получения пара из раствора связан с затратой теплоты, т. е. эндотермичен, а процесс поглощения пара (конденсации) — экзотермичен.

Таким образом, указанные свойства растворов создают возможность замены компрессора генератором и абсорбером, не имеющим подвижных деталей, что повышает надежность такой машины.

Раздел пятый

ИСТЕЧЕНИЕ И ДРОССЕЛИРОВАНИЕ

Глава XVI

ИСТЕЧЕНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ

§ 91. Установившееся одномерное течение газов

В современной технике широко используются процессы истечения газов из каналов различной формы. Такие процессы приходится рассчитывать при проектировании реактивных двигателей, ракет, газовых турбин, двигателей внутреннего сгорания, компрессоров, холодильных машин, технологических процессов с использованием газовых струй и т. п.

Установившимся называется такое течение, при котором в каждой точке потока параметры газа не изменяются во времени. Течение называется одномерным, если параметры газа изменяются только вдоль одной оси (вдоль потока).

В действительности течение газа в канале не одномерное. Скорость в канале не одинакова по его сечению. Например, у стенки она обязательно обращается в нуль (эффект «прилипания»).

Между потоком газа в канале и окружающей средой может происходить теплообмен при условии существования поперечного (поперек потока) градиента температуры. Часто (для упрощения) значения параметров в сечении потока текущего газа принимают средними. В этом случае значительно проще описывать процессы течения газа в каналах. Однако применять такое упрощение не всегда допустимо. Например, при исследовании течения газа в каналах с большим расширением или с большой кривизной оси канала указанное упрощение может привести к существенной ошибке. При изучении одномерного потока обычно определяется изменение давления газа вдоль потока $p = f(x)$, плотности газа вдоль потока $\rho = f(x)$ и т. д. Здесь x — координата сечения потока газа.

Для каналов заданной формы дополнительно находится зависимость от координаты x скорости течения газа w, причем сама скорость определяется другими параметрами газа. Поэтому при изучении установившегося одномерного потока газа часто вместо координаты x в качестве аргумента выбираются скорость течения w или другой параметр потока. Произведение ρw обычно называется потоком массы.

§ 92. Основные уравнения истечения

Система уравнений, описывающая течение газа в канале, состоит из уравнений сплошности, движения, первого закона термодинамики и состояния. Искомыми величинами могут быть скорость w, давление газа p, температура T и плотность ρ.

Основой уравнения сплошности потока газа является закон сохранения массы. Для получения этого уравнения в одномерном потоке газа (вдоль оси x) необходимо выделить параллелепипед объемом $dV = dx \times 1 \times 1$ так, что вход массы внутрь параллелепипеда и выход из него осуществляются только через две грани, перпендикулярные оси x.

Величина накопленной или израсходованной массы в объеме за элементарный интервал время $d\tau$ определяется произведением:

$$dM = \frac{\partial}{\partial x}(\rho w)\, dx f\, d\tau, \tag{565}$$

где ρw — поток массы и f — площадь граней параллелепипеда, перпендикулярных оси x ($f = 1 \times 1 = 1$).

Масса в объеме dV может накапливаться или расходоваться (на dM) только за счет изменения плотности ρ, поэтому

$$dM = -\frac{\partial \rho}{\partial \tau}\, d\tau dV. \tag{566}$$

Знак минус указывает, что плотность газа в объеме dV уменьшается (производная от потока массы ρw по x на участке dx положительная); в этом случае расход газа через сечение $x + dx$ больше, чем его приход в объем dV через сечение x.

Приравнивая правые части уравнений (565) и (566), получаем

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho w) = 0. \tag{567}$$

— уравнение сплошности.

Для одномерного стационарного потока уравнение сплошности (567) примет вид

$$\frac{d}{dx}(\rho w) = 0, \tag{568}$$

откуда $\rho w = \text{const}$. Так как $\rho w = M/f$, то уравнение сплошности получит вид $M = \rho w f = \text{const}$ или

$$fw = M/\rho = Mv = \text{const}. \tag{569}$$

Уравнение сплошности можно представить в дифференциальной форме: $f dw + w df = M dv$. После деления на fw имеем $df/f = dv/v - dw/w$ или

$$df/f + d\rho/\rho + dw/w = 0. \tag{570}$$

Движение газа происходит в одномерном поле давления $p = f(x)$ с градиентом dp/dx, поэтому на выделенный элементарный объем $dV = f dx$ должна действовать сила $(dp/dx) \times dx f = (dp/dx)\, dV$, сообщающая массе газа $\rho f dx = \rho dV$ в стационарном потоке ускорение $dw/d\tau =$

$=(dw/dx)(dx/d\tau)=(dw/dx)w$. Такое ускорение приобретает элементарная масса газа, движущаяся со скоростью w в поле скорости $w=f(x)$ с градиентом dw/dx. Уравнение движения газа для одномерного потока в соответствии со вторым законом Ньютона (сила равна массе, умноженной на ускорение) может быть записано в виде

$$(dp/dx)\,dV = -w\,(dw/dx)\,\rho dV,$$

откуда

$$-dp = \rho w dw = \rho d\,(w^2/2). \qquad (571)$$

Так как $\rho = 1/v$, то уравнение (571) получает вид

$$-v\,dp = d\,(w^2/2). \qquad (572)$$

Таким образом, dp и dw в потоке газа всегда имеют разные алгебраические знаки. Это свидетельствует о том, что скорость одномерного потока газа возрастает только в направлении уменьшения давления.

При выводе уравнения первого закона термодинамики (56) для потока газа использовались два наиболее общих закона природы: закон сохранения энергии и второй закон Ньютона, поэтому уравнение (56) справедливо как для обратимых, так и для необратимых процессов, как для идеальных газов, так и для реальных газов и паров.

Из уравнения (56) следует, что теплота dq, подведенная к элементарной массе газа в потоке, тратится на увеличение его энтальпии di и кинетической энергии $d\,(w^2/2)$, которую можно превратить в механическую работу, например, в газовых турбинах, в реактивных двигателях и т. п.

Уравнение (56) используют при исследовании газовых потоков, так как в него входит основной параметр потока — его скорость.

Если течение газа происходит без теплообмена с окружающей средой: $dq = 0$, то в соответствии с уравнением (56) $d\,(w^2/2) = -di$, или после интегрирования

$$(w_2^2/2) - (w_1^2/2) = i_1 - i_2. \qquad (573)$$

Поток газа может быть использован для получения механической работы. С этой целью к газу подводится теплота и газ по каналу специального профиля с возрастающей скоростью (по мере падения давления) направляется к лопаткам ротора турбины. Поток газа при переходе через лопатки турбины теряет часть кинетической энергии, за счет чего ротор получает вращательное движение, совершая таким образом механическую работу $l_т$, называемую технической.

Если газ при течении по трубе совершает техническую работу $l_т$, то уравнение (573) для этого случая примет вид

$$(w_2^2/2) = (w_1^2/2) + l_т = i_1 - i_2. \qquad (574)$$

§ 93. Адиабатное истечение газа

Процесс течения газов в соплах можно считать адиабатным, так как скорость потока велика, а время пребывания газа в канале мало, в связи с чем теплообмен газа с окружающей средой практически не происходит.

При истечении газов из сопл основными искомыми величинами являются скорость потока w и расход газа M.

Скорость потока можно определить интегрированием соотношения (57). С учетом (573) это дает

$$l_0 = (w_2^2 - w_1^2)/2 = i_1 - i_2. \qquad (575)$$

Здесь w_1, i_1 — скорость и удельная энтальпия потока газа на входе в сопло (в начале процесса истечения); w_2, i_2 — то же, на выходе из сопла (на срезе сопла), т. е. в конце процесса истечения.

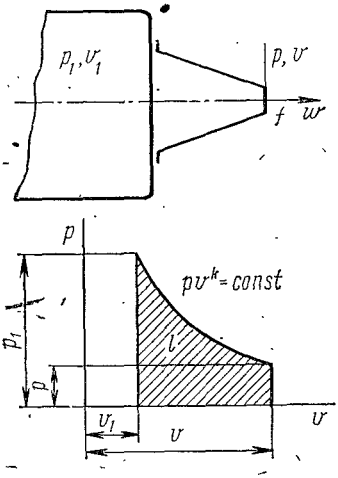

Рис. 66. Истечение газа из простого сопла

В большинстве практически важных случаев скоростью w_1 по сравнению со скоростью w_2 можно пренебречь. Если скорость в конце процесса истечения обозначить w (вместо w_2), то в соответствии с уравнением (575)

$$w = \sqrt{2l_0} = \sqrt{2(i_1 - i_2)} = 44{,}7\sqrt{i_1 - i_2}. \qquad (576)$$

где w выражается в м/с; i — в кДж/кг.

Располагаемая работа l_0 связана с работой расширения соотношением (310), поэтому с учетом формулы (309)

$$w = \sqrt{2\frac{k}{k-1}p_1 v_1\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(k-1)/k}\right]}. \qquad (577)$$

Полученная формула дает возможность рассчитать процесс истечения газа из коноидального (простого) сопла (рис. 66) при сохранении постоянства параметров p_1, v_1 на входе в сопло, что соответствует истечению газа из сосуда неограниченной емкости. Если параметры газа в любом сечении сопла, включая выходное, обозначить p, v вместо p_2, v_2, то скорость истечения w определяется формулой (577), а расход газа M — уравнением сплошности (569).

Величины w и v, входящие в это уравнение, соответствуют состоянию газа в выходном сечении сопла и являются искомыми, поэтому расход M необходимо определить через известные параметры газа в сечении на входе в сопло. При движении газа вдоль сопла теплообмена с окружающей средой не происходит (по условию), поэтому связь параметров на входе и на выходе определяется уравнением адиабаты $pv^k = p_1 v_1^k$, откуда $v = v_1 (p_1/p)^{1/k}$. Совместное решение уравнений (569) и (577) с учетом последнего соотношения дает

$$M = f\sqrt{2\frac{k}{k-1}\frac{p_1}{v_1}\left[\left(\frac{p}{p_1}\right)^{2/k} - \left(\frac{p}{p_1}\right)^{(k+1)/k}\right]}. \qquad (578)$$

Таким образом, при заданных размерах сопла f и параметрах на входе в него p_1, v_1 расход M газа определяется давлением на срезе сопла p.

Это давление p, в свою очередь, зависит от давления среды p_a, в которую происходит истечение газа.

Анализ формулы (578) показывает, что существует некоторое отношение давлений $\beta = p/p_1$, при котором расход M газа для заданных условий становится максимальным. Давление p, при котором $M = M_{max}$, называют критическим и обозначают $p_{кр}$. В этом случае отношение $\beta = \beta_{кр} = p_{кр}/p_1$. Дифференцируя по p выражение в квадратных скобках формулы (578) и приравнивая первую производную нулю, определяем критическое отношение давлений через k

$$\beta_{кр} = p_{кр}/p_1 = 2/(k+1)^{k/(k-1)}. \qquad (579)$$

Для двухатомных газов, например воздуха, $k = 1{,}41$, поэтому $\beta_{кр} = 0{,}528$. Вторая производная подкоренного выражения формулы (578) отрицательна. Это подтверждает вывод о том, что при $\beta = \beta_{кр}$ расход газа при выбранных условиях p_1, v_1 имеет максимальное значение.

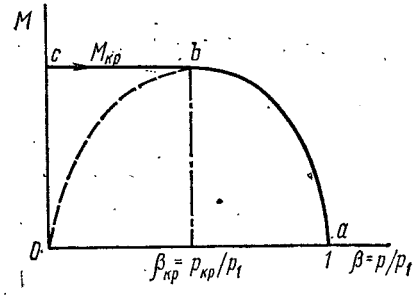

Рис. 67. Зависимость расхода газа через сопло от перепада p/p_1 давлений

Зависимость расхода M (578) газа от перепада давлений представлена на рис. 67. При уменьшении перепада давлений от $\beta = 1$ до $\beta = \beta_{кр}$ расход M возрастает от $M = 0$ при $\beta = 1$ до $M = M_{max} = M_{кр}$ при $\beta = \beta_{кр}$ (кривая $a = b$).

По мере уменьшения давления окружающей среды p_a уменьшается давление на срезе сопла. Однако опыт показывает, что при уменьшении давления среды до значений $p_a < p_{кр}$ давление p на срезе коноидального сопла остается постоянным и равным критическому $p_{кр}$. В связи с этим истечение и расход газа при $\beta < \beta_{кр}$ также остаются постоянными (линия $b = c$) и равными их значениям в точке b, т. е. критическим $w_{кр}$ и $M_{кр}$. Формулы для определения критических скорости $w_{кр}$ и расхода $M_{кр}$ можно получить из (577) и (578) путем подстановки в них вместо p/p_1 отношения давлений $p_{кр}/p_1$ (579):

$$w_{кр} = \sqrt{2 p_1 v_1 k/(k+1)} \qquad (580)$$

и

$$M_{кр} = f\,[2/(k+1)]^{1/(k-1)} \sqrt{2\,(p_1/v_1)\,k/(k+1)}. \qquad (581)$$

Истечение газа при $\beta_{кр} < \beta < 1$ называется подкритическим и при $\beta < \beta_{кр}$ — надкритическим.

§ 94. Истечение из сопла Лаваля

Снижение давления p до уровня ниже критического $p_{кр}$ (579) возможно только в сложных соплах типа сопла Лаваля. Для выявления формы такого сопла целесообразно рассмотреть адиа-

батный (изоэнтропный) процесс истечения газа при $dq = 0$ ($ds = 0$; $s = \text{const}$).

Пусть независимыми переменными системы являются плотность ρ и удельная энтропия s, тогда уравнение состояния получит вид $p = f(\rho s)$, или в дифференциальной форме

$$dp = (dp/d\rho)_s d\rho + (dp/ds)_\rho ds.$$

Для изоэнтропийного течения газа $ds = 0$, поэтому

$$dp = (dp/d\rho)_s d\rho. \tag{582}$$

Так как скорость распространения звука

$$a = \sqrt{(\partial p/\partial \rho)_s}, \tag{583}$$

то $dp = a^2 d\rho$. Сопоставление полученного выражения с уравнением (571) дает $-\rho w dw = a^2 d\rho$. С учетом уравнения (570)

$$a^2 (df/f + dw/w) = w dw$$

или

$$df/f = (w^2/a^2 - 1)\, dw/w. \tag{584}$$

Отношение скорости w течения газа к скорости звука a в каждом сечении канала

$$M = w/a \tag{585}$$

называют числом Маха. С учетом принятого обозначения выражение (584) можно представить в виде

$$df/f = (M^2 - 1)\, dw/w. \tag{586}$$

Различают дозвуковое и сверхзвуковое течение газа. Если в рассматриваемом сечении скорость потока газа w меньше местной скорости звука a (т. е. $M < 1$), то такую скорость называют дозвуковой. Если скорость потока газа больше местной скорости звука (т. е. $M > 1$), то ее называют сверхзвуковой.

Пусть движение газа в канале происходит с возрастанием скорости потока (ускоренное). Тогда алгебраический знак дифференциала скорости dw должен быть положительным, а знак dp в соответствии с выражением (571) — отрицательным. В этих условиях при дозвуковом движении газа ($M < 1$) алгебраический знак df в соответствии с выражением (586) отрицательный. Значит, площадь сечения f канала в направлении возрастания скорости потока и снижения давления должна уменьшаться. Следовательно, канал должен быть суживающимся. Такой канал называют конфузором.

При сверхзвуковом движении ($M > 1$) производная $df > 0$, т. е. площадь сечения канала f в направлении возрастания скорости потока должна увеличиваться. Значит, непрерывное увеличение скорости потока от дозвуковой до сверхзвуковой при непрерывном снижении давления может происходить только в комбинированном канале. В начале такого канала когда еще $M < 1$, канал должен суживаться так, что при $M = 1$ площадь поперечного сечения канала становится минимальной. При $M > 1$ канал должен расширяться. Такой канал называют соплом Лаваля.

Как уже отмечалось, параметры потока газа (давление, плотность, удельный объем, скорость, расход) в сечении канала с площадью при f_{min} являются критическими: $p_{кр}$, $\rho_{кр}$, $v_{кр}$, $w_{кр}$.

Минимальную площадь поперечного сечения сопла Лаваля (рис. 68) можно определить из формулы (581):

$$f_{min} = M_{кр} \Big/ \left[\left(\frac{2}{k+1} \right)^{1/(k-1)} \sqrt{2 \frac{k}{k+1} \frac{p_1}{v_1}} \right]. \qquad (587)$$

Из уравнения (586) следует, что в соплах суживающихся или простых (с постоянным сечением) без внешних воздействий нельзя перевести поток из дозвукового в сверхзвуковой. Максимально возможной

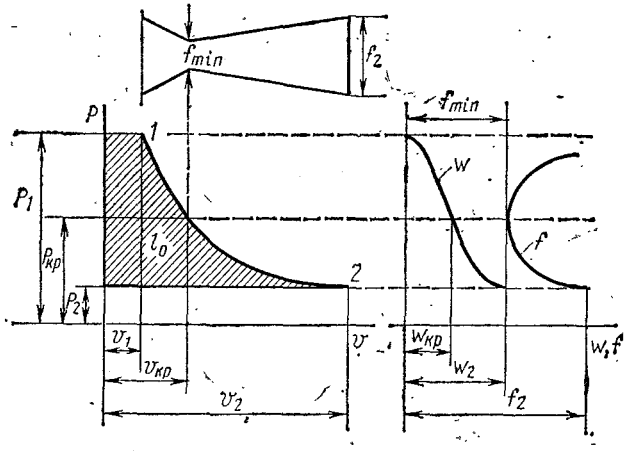

Рис. 68. Изменение давления p, удельного объема v, скорости потока w и площади поперечного сечения f по длине сопла

скоростью потока газа в выходном сечении таких сопл является скорость, равная местной скорости звука (583), а давление на срезе сопла в этих условиях равно критическому $p_{кр}$.

Если из соотношения (579) и уравнения адиабаты $p_1 v_1^k = p_{кр} v_{кр}^k$ определить p_1 и v_1 через $p_{кр}$ и $v_{кр}$, то формуле (580) может быть придан вид

$$w_{кр} = \sqrt{k p_{кр} v_{кр}} = \sqrt{kRT_{кр}}. \qquad (588)$$

Такой же формулой определяется скорость a распространения звука в среде, состояние которой характеризуется параметрами, стоящими под знаком радикала. Таким образом, рассмотренная выше критическая скорость равняется скорости звука ($w_{кр} = a$) и может быть получена как максимальная при истечении из коноидальных сопл. В дозвуковой области скорость истечения газа всегда меньше критической скорости.

Скорости потока, большие скорости звука, без внешних воздействий, могут быть получены только в сложных соплах типа сопла Лаваля.

Если сверхзвуковой поток ($M > 1$) необходимо замедлить ($dw < 0$), то в соответствии с уравнением (586) алгебраический знак df должен быть отрицательным, т. е. канал должен суживаться в направлении уменьшения скорости. При $M = 1$ сечение канала достигает минимального значения, когда $df = 0$ ($f = \text{const}$). При замедлении дозвукового потока ($M < 1$) алгебраический знак df становится положительным, т. е. канал должен расширяться. Следовательно, для замедления потока с начальной сверхзвуковой скоростью требуется также комбинированный канал, вначале (при $M > 1$) суживающийся и затем (при $M < 1$) расширяющийся. Таким образом, теоретически торможение сверхзвукового потока должно происходить в обращенном сопле Лаваля, в критическом сечении которого скорость потока достигает скорости звука и уменьшается в расширяющейся части канала. Такие каналы называют сверхзвуковыми диффузорами.

§ 95. Влияние трения на процессы истечения из сопл и диффузоров

Располагаемая работа при истечении газа из сопла без трения в соответствии с уравнением (49) при адиабатном процессе истечения (процесс *1-2* на рис. 69) определяется разностью (576). При наличии

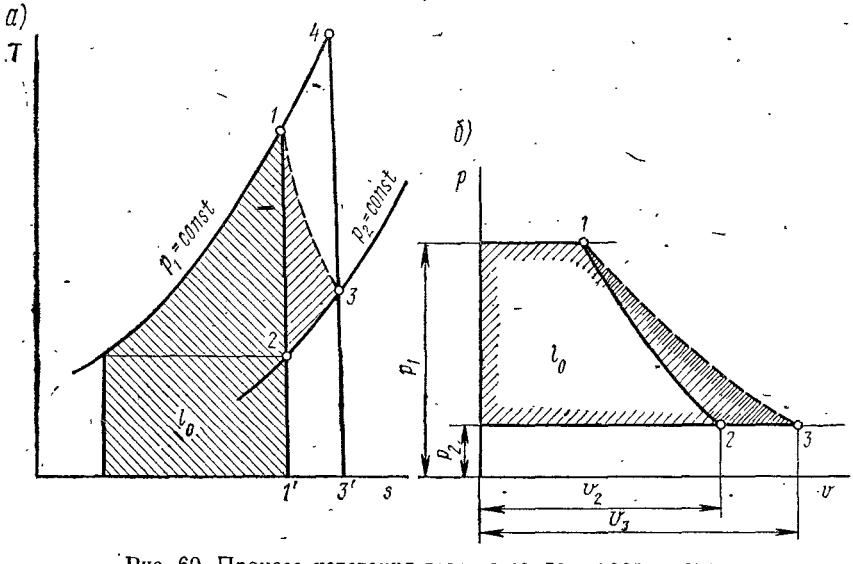

Рис. 69. Процесс истечения газа из сопла в координатах:
а — *s*, *T*; *б* — *v*, *p*; *1-2* — течение без трения; *1-3* — с трением

трения затрачивается работа на его преодоление. Эта работа преобразуется в теплоту, за счет которой увеличивается энтропия (от s_1 до s_3) и процесс течения отклоняется от изоэнтропного (процесс *1-3* на рис. 69). В этом случае располагаемая работа при истечении из сопла с трением

$$l_0' = i_1 - i_3. \qquad (589)$$

Располагаемая работа при истечении газа из сопла с трением l_0' (589) меньше, чем при истечении без трения l_0 (575), так как $i_3 > i_2$. В связи с этим скорость истечения газа из сопла с трением ($w' = \sqrt{2 l_0'}$) меньше, чем при истечении из сопла без трения ($w = \sqrt{2 l_0}$). В реальных условиях

$$w' = \varphi_c w, \tag{590}$$

где φ_c — скоростной коэффициент сопла ($\varphi < 1$), учитывающий уменьшение скорости истечения газа под влиянием трения. Потеря располагаемой удельной работы на преодоление трения

$$\Delta l_{тр} = l_0 - l_0' = i_1 - i_2 - (i_1 - i_3) = i_3 - i_2.$$

На sT-диаграмме (рис. 69, *а*) эта потеря определится пл. *233'1'*. Удельная работа трения принимается равной удельной теплоте, возникшей в результате трения, и в sT-диаграмме определяется пл. *133'1'*. Следовательно, потеря располагаемой работы (пл. *233'1'*) меньше работы

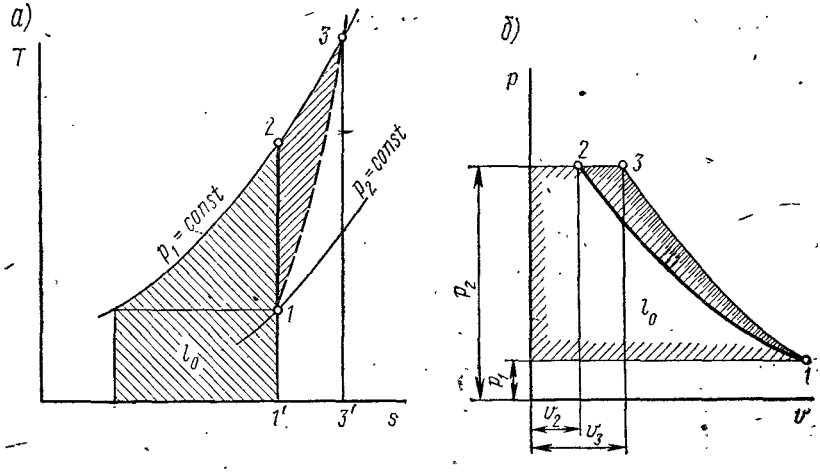

Рис. 70. Процесс сжатия газа в диффузоре в координатах:
а — *s*, *T*; *б* — *v*, *p*; *1-2* — течение без трения; *1-3* — с трением

трения (пл. *133'1'*). Это связано с тем, что часть теплоты трения (пл. *123*) расходуется на увеличение располагаемой работы (пл. *123* на рис. 69, *б*), так как удельный объем v_2 газа в конце расширения без трения меньше удельного объема v_3 при истечении с трением.

Потерю удельной располагаемой работы при истечении за счет трения можно также представить в виде разности:

$$\Delta l_{тр} = (w^2 - w'^2)/2 = (1 - \varphi_c^2)\, w^2/2 = \xi w^2/2 = \xi\,(i_1 - i_2), \tag{591}$$

где ξ — коэффициент потери энергии при истечении из сопла.

При течении газа в диффузоре скорость потока уменьшается, а давление и температура газа увеличиваются (рис. 70, *а*, *б*).

Удельная работа, затрачиваемая на сжатие газа в диффузоре, без трения $l_0 = i_1 - i_2$, с трением $l_0' = i_1 - i_3$. Дополнительная удельная работа, затрачиваемая на сжатие газа в диффузоре с трением, по сравнению с удельной работой на сжатие газа в диффузоре без трения определится разностью

$$\Delta l' = l_0' - l_0 = i_3 - i_1 - (i_2 - i_1) = i_3 - i_2, \qquad (592)$$

на sT-диаграмме определяется пл. *233'1'*. Работа, затрачиваемая на преодоление только трения $\Delta l_{тр}$ при течении в диффузоре, эквивалентна пл. *133'1'*.

Реальный процесс сжатия *1—3* (рис. 70) протекает без теплообмена с окружающей средой, поэтому можно считать, что площадь под процессом *1-3* эквивалентна удельной теплоте трения (внутреннее тепловыделение). Процесс *1-3* необратимый, поэтому в sT-диаграмме может быть изображен условно штриховой линией.

Дополнительная удельная работа, затрачиваемая на сжатие газа в диффузоре с трением, $\Delta l'$ = пл. *233'1'* больше работы трения $\Delta l_{тр}$ = = пл. *133'1'* на величину пл. *123*. Такое положение объясняется тем, что теплота, возникающая в результате трения, дополнительно нагревает сжимаемый газ и в конце сжатия v_3 оказывается больше v_2 (при сжатии без трения). Работа на сжатие с трением в связи с этим увеличивается на пл. *123*.

§ 96. Параметры торможения

Если в поток газа поместить твердое тело, то в некоторой точке встречи потока с телом он полностью затормозится, т. е. скорость окажется равной нулю. Такая точка называется критической. Это приведет к изменению параметров набегающего потока T, p, ρ до параметров торможения T_0, p_0, ρ_0 в критической точке. Для простоты рассмотрим случай, когда в точке торможения нет теплообмена между заторможенным газом и твердым телом, т. е. торможение является адиабатным.

Найдем связь между параметрами невозмущенного (набегающего) и адиабатно заторможенного потока газа. Уравнение (56) в данном случае примет вид $di + d(w^2/2) = c_p\, dT + d(w^2/2) = 0$, или после интегрирования при $c_p = \text{const}$ $c_pT_0 - c_pT + (w_0^2 - w^2)/2 = 0$, откуда искомая зависимость

$$T_0/T = 1 + w^2/(2\, c_pT).$$

Если учесть соотношения (585), (588) и (221), то

$$T_0/T = 1 + M^2\,(k - 1)/2. \qquad (593)$$

Выражения (301) и (302), написанные для параметров невозмущенного и заторможенного потоков, дают возможность привести выражение (593) к виду

$$p_0/p = (1 + M^2\,(k - 1)/2)^{k/(k-1)}$$

или

$$\rho_0/\rho = (1 + M^2\,(k - 1)/2)^{1/(k-1)}.$$

Полученные соотношения позволяют определить параметры T_0, p_0, или ρ_0 заторможенного адиабатного потока, если известны соответствующие параметры невозмущенного потока.

§ 97. Нерасчетный режим истечения через сопло Лааля

Пусть из сосуда неограниченного объема с давлением p_1 происходит истечение через сопло Лаваля без трения и теплообмена в среду с давлением p_a ($p_1 > p_a$). Заданной форме (профилю) сопла соответствует определенная (расчетная) величина давления в выходном сечении p_2.

Если давление среды p_a, в которую происходит истечение, и давление в выходном сечении сопла p_2 равны, то режим истечения называют расчетным и для определения параметров газа по длине сопла можно использовать ранее полученные формулы.

Если давление среды p_a станет меньше давления в выходном сечении p_2, то распределение давления вдоль сопла остается расчетным, как и в первом случае ($p_a = p_2$), потому что уменьшение давления p_a не может распространиться вверх по течению сверхзвукового потока.

Распределение давления вдоль сверхзвуковой струи, истекающей из сопла, при $p_a < p_2$ изменится по сравнению со случаем, когда $p_a = p_2$. Струйные течения часто используются в технике, и поэтому их изучение имеет большое практическое значение. С методами расчета струйных течений можно познакомиться в специальной литературе.

Если давление среды p_a станет больше давления в выходном сечении сопла p_2 ($p_a > p_2$), то распределение давления вдоль сопла изменится и будет отличаться от расчетного при $p_a = p_2$. В этом случае не удается вычислить давления во всех промежуточных сечениях по вышеприведенным формулам. На некоторой длине расширяющейся части сопла от выходного сечения вверх по потоку давления удается определить только экспериментально.

Рассмотрим процесс истечения из сопла Лаваля при нерасчетном режиме, когда давление среды p_a' больше давления в выходном сечении p_2 ($p_a > p_2$) (рис. 71, *а*). Отметим, что процессы истечения из сопла Лаваля при нерасчетном режиме даже в упрощенном представлении (течение без трения и теплообмена) весьма сложны и подробно изучаются в курсах газовой динамики; здесь эти процессы рассматриваются схематично.

В некотором сечении расширяющейся части сопла $x - x$ при $p_a' > p_a$ давление газа может стать меньше давления окружающей среды p_a' (точка *2*), а ниже (по течению) точки *2* давление резко (скачком) возрастает (процесс *2-3*). За скачком давления скорость потока резко (скачком) уменьшается и может стать дозвуковой. По мере роста давления p_a скачок входит глубже в расширяющуюся часть сопла и при некотором давлении достигает горловины сопла, где исчезает. Давления в промежуточных сечениях сопла за скачком (вниз по потоку) нельзя определить по вышеприведенным формулам. Часть сопла справа от сечения $x - x$ (рис. 71, *а*) работает как диффузор, в котором давление поднимается по линии *3-4*.

Если давление среды p_a больше критического $p_{кр}$, то давление газа в сопле изменяется по линии $1—2'-3'-4'$, а скорость потока не может стать сверхзвуковой.

Рассмотрим качественно процесс взаимодействия струи, истекающей из сопла Лаваля, с окружающей газовой средой при небольшой разности давлений p_a и p_2. В области взаимодействия возникает волна

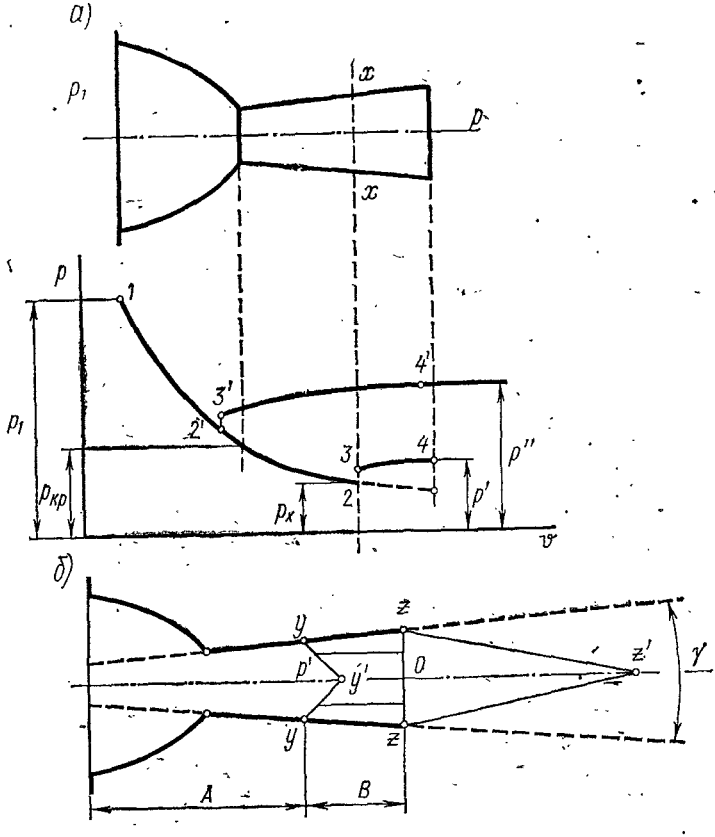

Рис. 71. Нерасчетные режимы работы сопла Лаваля:
а — скачки давления; *б* — отрыв струи от стенок сопла

давления и со скоростью звука внедряется от границ внутрь сверхзвуковой струи. К моменту равновесия (при данных p_a и p_2) волна давления переходит в скачок давления $zz'z$. (рис. 71, *б*) с косым фронтом и вершиной у кромки выходного сечения. Поверхность скачка имеет форму конуса с вершиной в точке z' (рис. 71, *б*). Давление за скачком (вниз по течению) равно давлению окружающей среды p_a, а перед ним — давлению p_2.

По мере увеличения p_a скачок, как уже отмечалось, входит внутрь сопла, при этом форма его поверхности изменяется $yy'y$ (рис. 71, *б*).

При некоторой большой разности $p_a - p_2$ может произойти отрыв газового потока от стенок сопла. Механизм отрыва можно объяснить, рассматривая течение с трением. Скорость потока газа переменна не только вдоль, но и поперек сопла; она максимальна на оси сопла и равна нулю у стенки вследствие эффекта «прилипания». Значит, вблизи стенки под влиянием трения сверхзвуковая скорость потока переходит в дозвуковую. Волна давления, возникшая на входной кромке сопла, которая распространяется со скоростью звука, может проникнуть внутрь сопла вдоль пристенной области потока, где его (потока) скорость меньше скорости звука.

При отрыве потока от стенок процесс истечения на длине сопла A является расчетным, на длине B (рис. 71, *б*) давление определяют экспериментально. Режим течения с отрывом потока от стенок сопровождается большими потерями энергии, которые обусловлены как потерями в скачке, так и отрывом; кроме того, возникают вихри и происходит подсос газа в сопло из окружающей среды.

§ 98. Скачки уплотнения

При обтекании тел сверхзвуковым потоком газа в непосредственной близости от них возникают скачки уплотнения, в которых давление изменяется скачком. Перепад давления в скачке соизмерим с абсолютным давлением газа. Протяженность скачка составляет несколько длин свободного пробега молекул.

Скачки давления возникают перед головной частью летательных аппаратов при их движении со сверхзвуковой скоростью. Скачок давления может возникнуть также под действием какого-либо возбудителя, например взрыва в воздухе. В этом случае скачок перемещается в воздухе со сверхзвуковой скоростью и имеет поверхность в виде сферы. Скорость распространения давления тем выше, чем больше температура газа. Наибольшую температуру газ имеет в той части волны, где самое большое давление. Поэтому с течением времени максимум давления волны перемещается к наружной сфере и на ее поверхности возникнет скачок давления. От наружной сферы к внутренней давление изменяется плавно.

Изучение природы скачков давления представляет большой практический интерес. Различают прямые и косые скачки уплотнения. В прямом скачке уплотнения угол между плоскостью ударной волны и направлением скорости газа до и после скачка прямой; в косом скачке уплотнения этот угол отличается от прямого. Сжатие газа в скачке является процессом необратимым, протекающим с возрастанием энтропии, что всегда приводит к необратимым потерям энергии. Поэтому при проектировании реактивных двигателей, сверхзвуковых диффузоров, газовых турбин и сверхзвуковых летательных аппаратов необходимо уметь определять состояние газа при течении сквозь скачок уплотнения.

Пусть по каналу течет стационарный поток газа со сверхзвуковой скоростью w_1. В некотором сечении $x - x$ (рис. 72) возникает прямой скачок давления, после которого скорость оказывается дозвуковой.

Перед скачком параметры газа w_1, p_1 известны, требуется найти параметры газа w_2, p_2 после скачка.

Плотность до и после скачка в стационарном потоке газа при постоянной площади $f = \text{const}$ поперечного сечения канала сохраняется постоянной, поэтому в соответствии с уравнением (569)

$$w_1/v_1 = w_2/v_2.$$

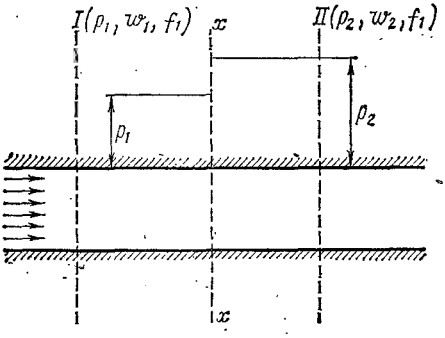

Рис. 72. Схема распределения давления в прямом скачке

Для конечного объема газа между некоторыми сечениями канала до и после прямого скачка можно применить закон сохранения количества движения.

Изменение количества движения всех частиц, прошедших через выделенный объем за некоторый промежуток времени, равно разности количества движения частиц газа, вошедших и вышедших из объема. Это изменение количества движения частиц в тот же промежуток времени равно силам инерции и должно находиться в равновесии с внешними силами. Для невязкого газа внешними силами являются силы давления.

Количество движения равно массе газа ρw, умноженной на скорость w, или $\rho w^2 = w^2/v$. Следовательно, закон сохранения количества движения для данного случая можно представить в виде

$$w_1^2/v_1 - w_2^2/v_2 = p_2 - p_1. \qquad (594)$$

Если принять, что сжатие газа в скачке уплотнения происходит без теплообмена с окружающей средой ($dq = 0$) и запас энергии потока до скачка и после него не изменяется, то в соответствии с уравнением (56) для рассматриваемого случая

$$i_1 + w_1^2/2 = i_2 + w_2^2/2.$$

Так как для идеального газа справедливы соотношения

$$i = c_pT; \quad c_p = R\cdot k/(k-1); \quad T = pv/R; \quad i = pv\cdot k/(k-1),$$

то последнему уравнению можно придать вид

$$p_1v_1k/(k-1) + w_1^2/2 = p_2v_2k/(k-1) + w_2^2/2. \qquad (595)$$

Решив совместно уравнения (594) и (595), получаем уравнения, связывающие между собой параметры газа до и после адиабатного скачка идеального газа. Так, например, для давления и плотности

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(k+1)\,p_2/p_1 + (k-1)}{(k-1)\,p_2/p_1 + (k+1)}. \qquad (596)$$

Уравнение (596), называемое уравнением ударной адиабаты, дает возможность определить предел, к которому стре-

мится отношение плотностей ρ_2/ρ_1 в скачке, если отношение давлений p_2/p_1 стремится к бесконечности, т. е.

$$\lim_{p_2/p_1 \to \infty} \frac{\rho_2}{\rho_1} = \lim_{p_1/p_2 \to 0} \frac{(k+1)+(k+1)\,p_1/p_2}{(k-1)+(k+1)\,p_1/p_2} = \frac{k+1}{k-1}.$$

Таким образом, бесконечно большому возрастанию давления в скачке соответствует только конечное возрастание плотности. Так, например, для двухатомного газа при $k = 1{,}4$ и при $p_2/p_1 \to \infty$ $\rho_2/\rho_1 \to 6$. Полученный результат не совпадает с закономерностями сжатия

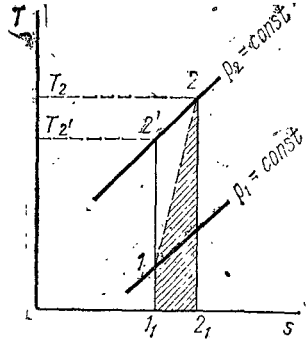

Рис. 73. Скачок давления в координатах s, T

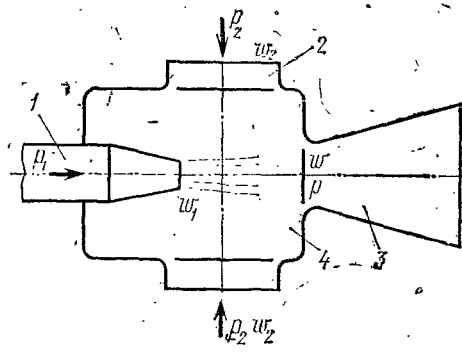

Рис. 74. Схема эжектора

газа по обратимой адиабате (изоэнтропе), когда бесконечно большому возрастанию давления соответствует и бесконечно большое возрастание плотности.

Изменение удельной энтропии в произвольном процессе для независимых переменных p и v можно представить в виде

$$s_2 - s_1 = c_V\,(\ln p_2/\rho_2^k - \ln p_1/\rho_1^k).$$

Так как для обратимой адиабаты (изоэнтропы)

$$p_2/\rho_2^k = p_1/\rho_1^k, \text{ то } s_2 - s_1 = 0,$$

т. е. процесс протекает без изменения энтропии ($s = \text{const}$).

Уравнение ударной адиабаты (596) можно представить в виде

$$\frac{p_1}{\rho_1} = \frac{p_2}{\rho_2}\left\{\frac{1+(k-1)\,p_1/[(k+1)\,p_2]}{1+(k-1)\,p_2/[(k+1)\,p_1]}\right\}.$$

Если $p_2 > p_1$ (в скачке давления), то член в фигурных скобках меньше единицы и тогда $p_2/\rho_2 > p_1/\rho_1$, что приводит к неравенству $s_2 > s_1$, свидетельствующему о том, что в скачке давления энтропия возрастает.

Скачок давления можно условно изобразить на sT-диаграмме (рис. 73) линией *1-2* в отличие от обратимой адиабаты *1-2'*.

§ 99. Процессы в эжекторах

Эжекторами называют аппараты, предназначенные для получения газа или пара повышенного давления путем смешения двух потоков. Сжимаемый газ или пар с давлением p_2 поступает в камеру смешения *4* через патрубок *2* (рис. 74). Для увеличения давления вещества используется энергия высоконапорного потока газа или пара с давлением p_1, подаваемого в камеру смешения через патрубок *1*. За счет турбулентного смешения высоко- и низкоскоростных потоков в камере смешения *4* происходит увеличение скорости сжимаемого газа при одновременном уменьшении скорости высоконапорного потока. В диффузоре *3* кинетическая энергия движения потока переходит в энергию давления так, что давление потока получает значение p, причем $p_1 > p > p_2$. Эжектор может использоваться и в качестве эксгаустера для создания пониженного давления в некотором объеме, например в конденсационных системах паросиловых установок.

Термодинамический расчет эжектора состоит в определении секундного расхода массы вещества высоконапорного потока через патрубок *1*, необходимого для получения результирующего потока с секундным расходом 1 кг/с и заданным давлением p в патрубке *3*. Такой расход (1 кг/с) вещества в потоке с заданными параметрами (p) можно получить из M (кг/с) высоконапорного газа, поступающего через патрубок *1*, и $1 - M$ (кг/с) низконапорного газа, поступающего через патрубок *2*. Для этих составляющих смешанного потока должны быть заданы начальные параметры давления p_1, p_2 и удельные энтальпии i_1^*, i_2^*.

Процесс смешения потоков в эжекторе можно рассматривать в качестве адиабатного, протекающего без потерь.

В этом случае скорость w_1 высоконапорного потока на срезе сопла *1* может быть найдена в соответствии с выражением (576) в виде разности

$$i_1^* - i_1 = w_1^2/2, \tag{597}$$

где i_1^*, i_1 — удельные энтальпии соответственно торможения потока в сопле *1* и высоконапорного потока газа на срезе сопла *1*.

Аналогично определяется скорость w смешанного потока (смеси):

$$i^* - i = w^2/2, \tag{598}$$

где i^*, i — удельные энтальпии соответственно торможения смеси и смеси.

Удельная энтальпия торможения смеси в сечении эжектора перед диффузором в соответствии с первым законом термодинамики определяется уравнением

$$i^* = Mi_1^* + (1 - M) i_2^*. \tag{599}$$

Если пренебречь малой скоростью низконапорного потока через патрубок *2*, то в соответствии с законом сохранения количества движения

$$Mw_1 = w. \tag{600}$$

Подстановка соотношения (600) в уравнение (598) приводит последнее к виду

$$i^* = i + M^2 w_1^2/2 = i + M^2 (i_1^* - i_1). \tag{601}$$

Полученное таким образом уравнение содержит две подлежащие определению величины i^* и M. Их определение осуществляется методом последовательных приближений с помощью *si*-диаграммы (рис. 75). Положение точек *1* и *2* на диаграмме определяется заданными p_1, i_1^*, p_2, i_2^*; задано и давление смеси p. Затем следует задаться произвольным значением $M_п$, по уравнению (599) определить $i_п^*$ и по уравнению (601) — $i_п$. Тем самым определяется положение точки $3_п$ при

давлении p_2 и удельной энтальпии $i_п$. От точки $3_п$ по вертикали (адиабатный процесс) следует отложить $M_п^2(i_1^* - i_1)$ и таким образом определить положение точки $4_п$. Если она окажется выше изобары $p = \text{const}$ (для смеси), то расход $M_п$ выбран завышенным, если ниже (точка $4'_п$), то слишком малым. При правильном выборе $M_п$ точка 4 должна оказаться на изобаре $p = \text{const}$. Если бы процесс

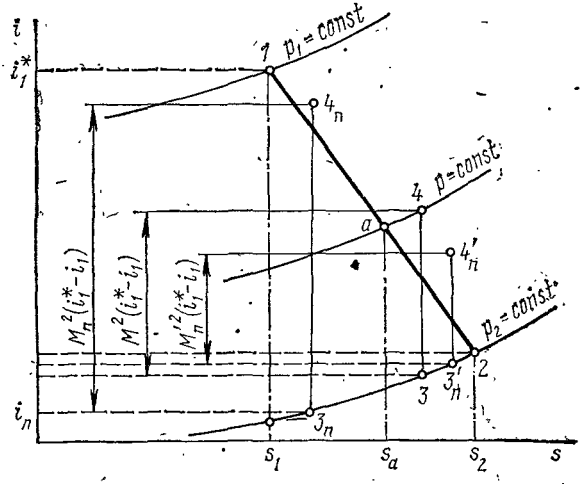

Рис. 75. Процесс эжектора в si-диаграмме

смещения был обратимым, то положение точки 4 можно было бы определить пересечением изобары $p = \text{const}$ и прямой 1-2, для которой справедливо соотношение

$$(i^* - i_1^*)/(i_1^* - i_2^*) = (s_a - s_1)/(s_1 - s_2). \qquad (602)$$

В этом случае расход высоконапорного потока был бы равен отношению $M_{теор} = (i^* - i_2^*)/(i_1^* - i_2^*) = \overline{a2}/\overline{12}$. Однако из-за неравенства скоростей потоков процесс смешения в эжекторе необратим, поэтому точка 4 лежит правее точки a и, следовательно, действительное M больше $M_{теор}$. Отношение действительного расхода газа к теоретическому $\eta_{эж} = M/M_{теор}$ обычно называется КПД эжектора.

§ 100. Истечение реальных газов и паров

При расчете скорости истечения и секундного расхода реальных газов и паров удобно пользоваться si-диаграммами этих веществ. В этом случае должны быть заданы начальные давления p_1, температура T_1 и перепад давлений p_2/p_1. Точка 1 (рис. 76), характеризующая начальное состояние вещества, определяется пересечением изобары $p_1 = \text{const}$ и изотермы $T_1 = \text{const}$. Процесс равновесного адиабатного (изоэнтропного) истечения в si-диаграммах изображается вертикальной линией, поэтому точка 2 конечного состояния вещества легко определяется на изобаре $p_2 = \text{const}$.

В зависимости от перепада давлений p_2/p_1 и формы сопла скорость истечения может быть дозвуковой, звуковой и сверхзвуковой.

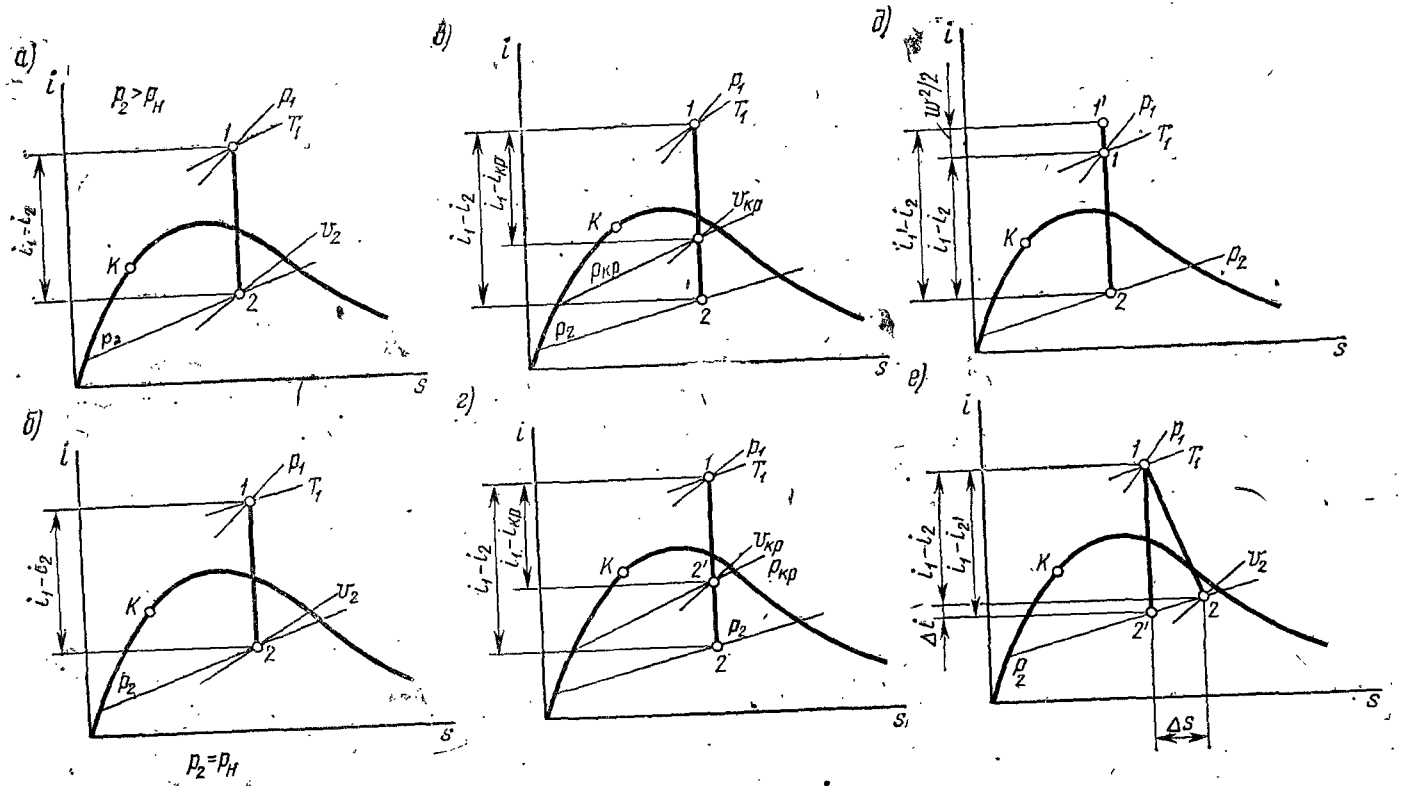

Рис. 76. Адиабатное истечение пара:

а — в дозвуковой области из коноидального сопла; б — в дозвуковой области из сопла Лаваля; в — в сверхзвуковой области из коноидального сопла; г — в сверхзвуковой области из сопла Лаваля; д — с учетом начальной скорости; е — с учетом трения

Для определения скорости истечения по формуле (576) необходимо с помощью si-диаграммы определить $\Delta i = i_1 - i_2$. Теоретический расход вещества $M_{теор}$ через сопло определяется по формуле (578) при известном проходном сечении f сопла. Удельный объем или плотность вещества на срезе сопла (точка *2*) также определяется по si-диаграмме.

Если истечение вещества (например, пара) происходит в дозвуковой области из коноидального сопла (рис. 76, *а*), то давление пара на срезе сопла равно давлению p_2 среды, куда происходит истечение. Формулы (576) и (569) примут вид

$$w = 44{,}7\sqrt{i_1 - i_2}; \quad M = fw/v_2, \quad (i_1 \text{ и } i_2 \text{ выражены в кДж/кг}).$$

Если в этих условиях вместо коноидального использовать сопло Лаваля, то результат не изменится (рис. 76, *б*).

В сверхзвуковой области истечения применение коноидального сопла (рис. 76, *в*) обеспечит на срезе сопла критическое давление, определяемое по формуле (579). Средние эмпирические значения показателя адиабаты: для перегретого пара $k = 1{,}3$, для сухого пара $k = 1{,}135$. Для влажного водяного пара можно использовать приближенное эмпирическое соотношение $k = 1{,}035 + 0{,}1\,x$. С учетом приведенных значений k для перегретого пара $\beta_{кр} = 0{,}546$ и для сухого насыщенного пара $\beta_{кр} = 0{,}577$.

Критические скорости истечения и расход определяются соответственно по формулам

$$w_{кр} = 44{,}7\sqrt{i_1 - i_{кр}}; \quad M_{кр} = f \cdot w_{кр}/v_{кр}.$$

Для определения $v_{кр}$ и $i_{кр}$ необходимо, подсчитав $p_{кр}$, найти точку пересечения изобары $p_{кр} = \text{const}$ с адиабатой *1-2* (рис. 76, *в*). Таким образом, в коноидальном сопле скорость истечения образуется только за счет перепада энтальпий $(i_1 - i_{кр})$, составляющего лишь часть полного, располагаемого перепада энтальпий.

Если при выбранном перепаде давлений (сверхзвуковая область) использовать сопло Лаваля (рис. 76, *г*), то скорость истечения определяется по формуле (576) с учетом всего располагаемого перепада энтальпий. Расход пара M ограничивается наименьшим сечением сопла Лаваля (f_{min}). Так как в этом сечении скорость потока критическая, то $M_{кр} = f_{min} w_{кр}/v_{кр}$, [где $w_{кр} = 44{,}7\sqrt{i_1 - i_{кр}}$, а $v_{кр}$ — определяется по si-диаграмме в точке пересечения изобары $p_{кр} = \text{const}$ и адиабаты *1-2* (точка *2* на рис. 76, *г*)].

Иногда при определении скорости истечения приходится учитывать начальную скорость потока вещества $w_н$. В этом случае в соответствии с формулой (575).

$$w = \sqrt{w_н^2 + 2l_0} = \sqrt{2(i_1 - i_2) + w_н^2} = 44{,}7\sqrt{i_1 - i_2 + w_н^2/2000} =$$
$$= 44{,}7\sqrt{(i_1 + w_н^2/2000) - i_2} = 44{,}7\sqrt{i_1' - i_2}.$$

Здесь i_1' — условное начальное значение удельной энтальпии пара с учетом кинетической энергии, соответствующей начальной скорости $w_н$ течения пара (точка *1'* на рис. 76, *д*), кДж/кг.

Трение при истечении пара учитывается с помощью коэффициента трения φ_c сопла в соответствии с выражением (591). В этом случае потеря кинетической энергии в сопле из-за трения определится по разности кинетических энергий пара, соответствующих теоретической и действительной скоростям истечения:

$$\Delta i = w^2/2000 - (\varphi_c w)^2/2000 = w^2 (1 - \varphi_c^2)/2000 = (i_1 - i_2)(1 - \varphi_c^2).$$

Отложив от точки *2'* (рис. 76, *е*) вверх Δi, можно найти на изобаре $p_2 = \text{const}$ точку *2* состояния пара на срезе сопла при наличии трения. Знание i_2 дает возможность определить действительную скорость истечения по формуле (576). Действительный расход пара определяется по формуле (569) при удельном объеме, соответствующем точке *2*. Линия *1-2* на рис. 76, *е* условно представляет собой процесс истечения пара при наличии трения (необратимая адиабата), Δs — увеличение удельной энтропии, вызванное необратимым процессом трения.

Глава XVII

ИСТЕЧЕНИЕ ГАЗА ИЗ СОСУДА ОГРАНИЧЕННОЙ ВМЕСТИМОСТИ

§ 101. Основные уравнения истечения газа из сосуда ограниченной вместимости

В практике часто встречаются случаи истечения газа из сосуда ограниченной вместимости, когда по мере уменьшения массы внутри сосуда параметры газа в нем оказываются переменными по времени.

В общем виде задача представляется следующим образом: из цилиндра, имеющего конечный и переменный вследствие движения поршня объем, происходит истечение газа через отверстие переменного сечения, перекрываемое золотником. Такая задача аналогична продувке двухтактных двигателей внутреннего сгорания, в которых перекрытие выпускных окон производится самим поршнем.

При решении таких задач обычно определяют или время, необходимое для падения давления внутри цилиндра от начального до заданного конечного, или конечное давление, которое установится в цилиндре по истечении заданного отрезка времени. Кроме того, может оказаться необходимым определение скорости истечения в любой момент времени и количества газа, вытекшего из сосуда. Частными являются случаи истечения газа из сосуда постоянной ограниченной вместимости (поршень не перемещается) через отверстие постоянного или переменного сечения.

Действительный мгновенный секундный расход (в момент времени τ_i), согласно формулам (577) и (578), определится по формуле

$$m_д = \mu f \psi_i \sqrt{p_i/v_i}, \tag{603}$$

где μ — коэффициент расхода отверстия; f — сечение отверстия в момент τ_i; p_i — давление внутри сосуда в момент τ_i; v_i — удельный объем истекающего вещества в сосуде в момент τ_i;

$$\psi_i = \sqrt{[(p_y/p_i)^{2/k} - (p_y/p_i)^{(k+1)/k}]\, 2k/(k-1)}, \tag{604}$$

— коэффициент, получаемый из (578) при замене p_2 на $p_у$ — давление в устье отверстия.

За $d\tau$ истечет $dm_д = \mu f \psi_i \sqrt{(p_i/v_i)}\, d\tau$.

Пусть состояние газа внутри сосуда меняется по закону $pv^{m_n} = \text{const}$ (где m_n — показатель политропного процесса изменения состояния рабочего тела в сосуде при одновременном изменении массы этого вещества). Значение показателя m_n зависит от целого ряда причин и прежде всего от наличия теплообмена через стенки сосуда с окружающей средой. При быстром истечении газа из сосуда, когда отверстие, из которого происходит истечение, велико по сравнению с объемом сосуда и когда, следовательно, теплообмен незначителен, показатель m_n может приниматься равным показателю адиабаты k. Напротив, при очень малом отверстии и большом объеме сосуда, т. е. при медленном истечении, значение m_n близко к единице (изотермное истечение).

При выбранном политропном процессе

$$\frac{p_i}{v_i} = p_i/(p_1/p_i)^{1/m_n} v_1 = p_1/v_1\,(p_i/p_1)^{1/m_n+1}. \qquad (605)$$

Здесь p_1 и v_1 — первоначальное давление и удельный объем вещества в сосуде (в момент τ_1).

Тогда

$$dm_д = \mu f \psi_i \sqrt{p_1/v_1}\,(p_i/p_1)^{1/(2m_n)+1/2}\, d\tau.$$

С другой стороны, суммарный расход $m_д$ за время $\tau = \tau_i - \tau_1$ можно определить в виде разности $m_д = m_1 - m_i = V_1/v_1 - V_i/v_i$, где m_1 — первоначальная масса вещества в сосуде (в момент τ_1); m_i — масса вещества в сосуде (в момент τ_i). Дифференцирование последнего выражения с учетом соотношения (605) дает

$$dm_д = -\,d\,(V_i/v_i) = -\,(1/v_1)\,d\,[V_i(p_i/p_1)^{1/m_n}].$$

Приравнивая оба выражения для $dm_д$, получим

$$(1/v_1)\,d\,[V_i\,(p_i/p_1)^{1/m_n}] = -\mu f \psi_i \sqrt{p_1/v_1}\,(p_i/p_1)^{1/(2m_n)+1/2}\, d\tau,$$

откуда

$$(p_i/p_1)^{1/m_n}\, dV_i + (V_i/m_n)\,(p_i/p_1)^{1/m_n-1}\, d\,(p_i/p_1) = \\ = -\mu f \psi_i \sqrt{p_1 v_1}\,(p_i/p_1)^{1/(2m_n)+1/2}\, d\tau.$$

После деления этого уравнения на $V_i\,(p_i/p_1)^{1/m_n}$ имеем

$$\frac{1}{m}\left(\frac{p_i}{p_1}\right)^{-1} d\left(\frac{p_i}{p_1}\right) = -\frac{\mu f \psi_i \sqrt{p_1 v_1}}{V_i}\left(\frac{p_i}{p_1}\right)^{1/2-1/(2m_n)} d\tau - \frac{dV_i}{V_i}. \qquad (606)$$

В дифференциальном уравнении истечения (606) переменными в общем случае являются p_i/p_1, τ, f, ψ_i и V_i.

В момент τ_i скорость истечения согласно формулам (577) и (590) определится выражением

$$w_д = \varphi \sqrt{2p_i\, v_i\,[1-(p_у/p_i)^{(k-1)/k}]\, k/(k-1)}. \qquad (607)$$

В рассматриваемой задаче $p_у = \text{const}$, а внутри сосуда давление уменьшается (т. е. $p_i = \text{var}$) вследствие вытекания из него вещества. Таким образом, β является переменной величиной, непрерывно возрастающей со временем. Чтобы установить, как изменяется скорость истечения $w_д$, надо знать, как меняются давление p_i внутри сосуда и давление $p_у$ в устье отверстия.

Зависимость этих давлений от β представлена на рис. 77.

Зависимость $p_2 = f(\beta)$ по условию задачи изображается прямой, параллельной оси β. Так как в любой момент $\beta = p_2/p_i$, то зависимость $p_i = f(\beta)$ изображается равнобокой гиперболой, имеющей уравнение $\beta p_i = p_2 = \text{const}$. При $\beta = 1{,}0$ гипербола проходит через точку a, так как $p_i = p_2$. При $\beta = \beta_{кр}$ $p_i = p_2/\beta_{кр}$ — это давление внутри сосуда в момент, когда истечение переходит из сверхзвуковой в дозвуковую область (точка b на рис. 77).

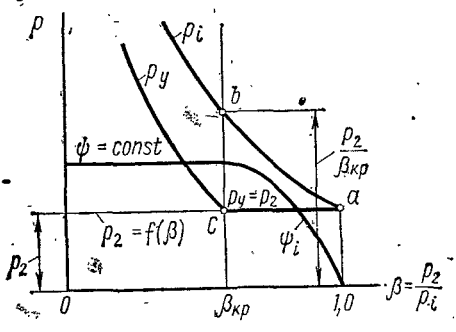

Рис. 77. График изменения давления внутри сосуда (p_i) и в устье отверстия ($p_у$) в зависимости от коэффициента β

Зависимость $p_у = f(\beta)$ в дозвуковой области совпадает с зависимостью $p_2 = f(\beta)$, так как в этом случае $p_у = p_2$.

В сверхзвуковой области давление в устье становится критическим

$$\beta = \frac{p_2}{p_i} = \frac{p_2}{p_у/\beta_{кр}} = \frac{p_2\beta_{кр}}{p_у} = \frac{\text{const}}{p_у},$$

так как для данного вещества $\beta_{кр} = \text{const}$ и по условию задачи $p_2 = \text{const}$. Таким образом, уравнение зависимости $p_у = f(\beta)$ получает вид равнобокой гиперболы $p_у\beta = \text{const}$, исходящей из точки a (рис. 77)

На всем протяжении сверхзвуковой области $0 \leqslant \beta \leqslant \beta_{кр}$ отношение давлений $p_у/p_i = p_i\beta_{кр}/p_i = \beta_{кр} = \text{const}$.

Скорость истечения газа в дозвуковой области определяется выражением

$$w_д = \varphi\sqrt{p_i v_i [1-(p_2/p_i)^{(k-1)/k}]\, 2k/(k-1)},$$

показывающим, что скорость при истечении непрерывно уменьшается.

В сверхзвуковой области выражение, стоящее под знаком радикала в квадратных скобках формулы (607), имеет постоянное значение, а произведение $p_i v_i$ при показателе политропы $m_i > 1$ с падением давления уменьшается, поэтому скорость $w_д$ равная скорости звука, также будет уменьшаться.

Коэффициент ψ_i, определяемый выражением (604), для истечения из сосуда ограниченной вместимости в дозвуковой области примет вид

$$\psi_i = \sqrt{2[(p_2/p_i)^{2/k} - (p_2/p_i)^{(k+1)/k}]\, k/(k-1)}. \qquad (608)$$

и по мере уменьшения p_2/p_1 также уменьшается.

В сверхзвуковой области выражение (608) имеет постоянное значение $\psi = \text{const}$, как это показано на рис. 77.

Для сверхзвуковой области действительная скорость истечения в соответствии с формулой (590) определяется выражением $w_{\text{д.кр}} = \varphi w_{\text{кр}}$.

Основное уравнение истечения в конечном виде может быть получено интегрированием выражения (606). Если ввести обозначения $p_i/p_1 = x$ и $\mu\sqrt{p_1 v_1} = A = \text{const}$, то уравнение (606) примет вид

$$(1/m_n)\,x^{-1}\,dx = -(f\psi_i\,A/V_i)\,x^{(m_n-1)/(2m_n)}\,d\tau - dV_i/V_i.$$

После деления полученного выражения на $x^{(m_n-1)/m_n}$ и некоторых преобразований

$$-\frac{2}{m_n-1}\,d\left(x^{-(m_n-1)/(2m_n)}\right) = -\frac{f\psi_i\,A}{V_i}\,x^{(m_n-1)/(2m_n)}\,d\tau - x^{-(m_n-1)/(2m_n)}\,\frac{dV_i}{V_i}.$$

Далее вводятся обозначения $-(m_n-1)/2 = n$ и $x^{-(m_n-1)/(2m_n)} = y$, тогда $\dfrac{dy}{n} = -\dfrac{f\psi_i\,A}{V_i}\,d\tau - y\,\dfrac{dV_i}{V_i}$.

Умножение этого уравнения на nV_i^n дает

$$V_i^n\,dy + nV_i^{n-1}\,y\,dV_i = -f\psi_i\,AnV_i^{n-1}\,d\tau$$

или

$$d\left(V_i^n\,y\right) = -f\psi_i\,AnV_i^{n-1}\,d\tau.$$

Интегрирование уравнения следует произвести от начального момента времени τ_1 до некоторого τ_i. За этот интервал времени объем сосуда изменится от V_1 до V_i, а

y — от $y_1 = x^{-(m_n-1)/(2m_n)} = (p_1/p_i)^{-(m_n-1)/(2m_n)} = 1$ до $y = y_i$.

Таким образом

$$V_i^n\,y - V_i^n\cdot 1 = An\int_{\tau_1}^{\tau_i}\psi_i\,fV_i^{n-1}\,d\tau,$$

или после деления на $V_1^n = V_1^{n-1}V_i$

$$y\left(\frac{V_i}{V_1}\right)^n - 1 = An\int_{\tau_1}^{\tau_i}\psi_i\,f\left(\frac{V_i}{V_1}\right)^{n-1}\frac{d\tau}{V_1}.$$

Подстановка значений y, x, n и A дает

$$\left(\frac{p_i}{p_1}\right)^{-(m_n-1)/(2m_n)}\left(\frac{V_i}{V_1}\right)^{-(m_n-1)/2} - 1 = \frac{(m_n-1)\,\mu\sqrt{p_1 v_1}}{2V_1}\int_{\tau_1}^{\tau_i}\psi_i\,f\times$$

$$\times\left(\frac{V_i}{V_1}\right)^{-(m_n-1)/2-1}d\tau,$$

или окончательно для дозвуковой области (ψ_i является переменной величиной)

$$\int_{\tau_1}^{\tau_i} \psi_i f\left(\frac{V_1}{V_i}\right)^{(m_n+1)/2} d\tau = \frac{2V_1}{(m_n-1)\mu\sqrt{p_1 v_1}}\left[\left(\frac{p_1}{p_i}\right)^{(m_n-1)/(2m_n)} \times \right.$$

$$\left. \times \left(\frac{V_1}{V_i}\right)^{(m_n-1)/2} - 1\right]. \qquad (609)$$

Для сверхзвуковой области $\psi_i = \psi = \text{const}$, поэтому

$$\int_{\tau_1}^{\tau_i} f\left(\frac{V_1}{V_i}\right)^{(m_n+1)/2} d\tau = \frac{2V_1}{\psi(m_n-1)\mu\sqrt{p_1 v_1}}\left[\left(\frac{p_1}{p_i}\right)^{(m_n-1)/(2m_n)} \times \right.$$

$$\left. \times \left(\frac{V_1}{V_i}\right)^{(m_n-1)/2} - 1\right]. \qquad (610)$$

Полученные формулы дают возможность рассмотреть частные случаи истечения газа из сосуда ограниченной емкости.

§ 102. Истечение газа из сосуда ограниченной постоянной вместимости через отверстие постоянного сечения

Сверхзвуковая область. Для области истечения, показанной на рис. 78, *а*, следует использовать уравнение (610). В этом случае при $V_i = V_1 = \text{const}$ и $f = F = \text{const}$ интегрирование указанного уравнения приводит к выражению

$$\tau = \tau_i - \tau_1 = \frac{2V_i}{\psi F(m_n-1)\mu\sqrt{p_1 v_1}}\left[\left(\frac{p_1}{p_i}\right)^{(m_n-1)/(2m_n)} - 1\right]. \qquad (611)$$

Полученное соотношение дает возможность определить время истечения τ, если задано конечное давление p_i, или, наоборот, отыскать p_i к концу заданного отрезка времени τ.

Если истечение заканчивается на границе сверх-и дозвуковой областей (рис. 78, *б*), то полученную формулу (611) можно преобразовать, если произвести подстановку $p_i = p_y = p_2/\beta_{кр}$. Обозначив время истечения для этого случая через $\tau_{кр}$, получим

$$\tau_{кр} = \frac{2V_1}{\psi F(m_n-1)\mu\sqrt{p_1 v_1}}\left[\left(\frac{p_1\beta_{кр}}{p_2}\right)^{(m_n-1)/(2m_n)} - 1\right]. \qquad (612)$$

В частном случае, если $m_n = 1$, формула (611) приводит к неопределенности типа $\tau = 0/0$, которую можно раскрыть по правилу Лопиталя. Это дает

$$\tau = \left[2V_1\left(\frac{p_1}{p_i}\right)^{(m_n-1)/(2m_n)} \ln\frac{p_1}{p_i}\left[\frac{2m_n-(m_n-1)2}{4m_n^2}\right]\Big/(F\psi\mu \times \right.$$

$$\left. \times \sqrt{p_1 v_1}\right)\Bigg|_{m_n=1} = \frac{V_1}{F\psi\mu\sqrt{p_1 v_1}} \ln\frac{p_1}{p_i},$$

или для $\tau_{кр}$

$$\tau_{кр} = \frac{V_1}{F\psi\mu\sqrt{p_1 v_1}} \ln \frac{p_1}{p_2} \beta_{кр} \qquad (613)$$

Дозвуковая область. Если истечение целиком протекает в дозвуковой области (рис. 78, *в*), то при $V_i = V_1 = \text{const}$ и $f = F = \text{const}$ формула (609) приводится к виду

$$\int_{\tau_1}^{\tau_i} \psi_i \, d\tau = \frac{2V_1}{F(m_n - 1)\mu\sqrt{p_1 v_1}} \left[\left(\frac{p_1}{p_i} \right)^{(m_n - 1)/(2m_n)} - 1 \right]. \qquad (614)$$

В этой формуле $p_i = f(\tau)$, поэтому и $\psi_i = f(\tau)$. Так как вид этих функций неизвестен, то аналитическое интегрирование формулы (614)

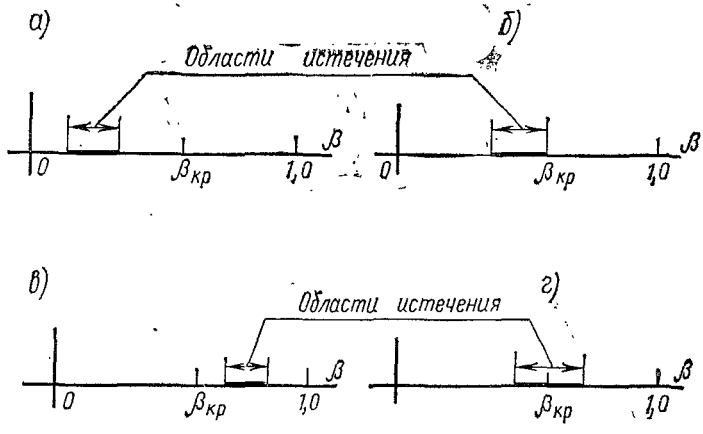

Рис. 78. Области истечения:

а — истечение начинается и заканчивается в сверхзвуковой области; *б* — истечение начинается в сверхзвуковой и заканчивается на границе между сверх- и дозвуковой областями; *в*, *г* — истечение начинается в сверхзвуковой и заканчивается в дозвуковой области

невозможно. В связи с этим можно применить графическое интегрирование. Для этого надо продифференцировать выражение (614) по p_1/p_i:

$$\psi_i \, d\tau = \frac{V_1}{F m_n \mu \sqrt{p_1 v_1}} \left(\frac{p_1}{p_i} \right)^{(m_n - 1)/(2m_n) - 1} d \frac{p_1}{p_i},$$

или после умножения числителя и знаменателя дроби p_1/p_i на p_2

$$\psi_i \, d\tau = \left(\frac{V_1}{F m_n \mu \sqrt{p_1 v_1}} \right) \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{(m-1)/(2m_n) - 1} \left(\frac{p_2}{p_i} \right)^{(m-1)/(2m_n) - 1} \times$$
$$\times \left(\frac{p_1}{p_2} \right) d \left(\frac{p_2}{p_1} \right).$$

Отсюда

$$d\tau = \frac{V_1}{\psi_i F m_n \mu \sqrt{p_1 v_1}} \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{(m_n - 1)/(2m_n)} \left(\frac{p_2}{p_i} \right)^{-(m_n + 1)/(2m_n)} d \frac{p_2}{p_i},$$

Интегрирование дает

$$\tau = \left(V_1/Fm\mu\sqrt{p_1 v_1}\right)\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(m_n-1)/(2m_n)} \int\limits_{p_2/p_1}^{p_2/p_i} \frac{d\,(p_2/p_i)}{\psi_i\,(p_2/p_1)^{(m_n+1)/(2m_n)}}. \tag{615}$$

Для выполнения графического интегрирования строится график (рис. 79).

Вычисленная по формуле (608) зависимость $\psi_i = f_1(\beta)$ наносится на график (кривая *1*), далее строится прямая *2* $(p_2/p_1)^{(m_n+2)/(2m_n)} = f_2(\beta)$. Полученные зависимости дают возможность построить $\psi_i\,(p_2/p_i)^{(m_n+1)/(2m_n)} = f_3(\beta)$ (кривая *3*) и

$$\frac{1}{\psi_i\,(p_2/p_i)^{(m_n+1)/(2m_n)}} = f_4(\beta) \text{ (кривая 4).}$$

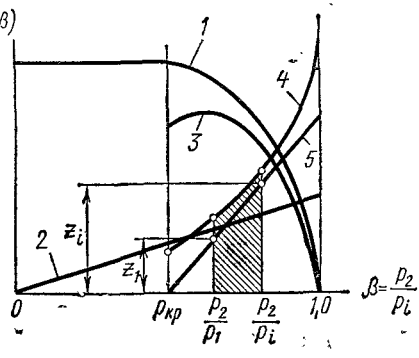

Рис. 79. Графическое определение интеграла в выражении (615)

Площадь под кривой *4* в пределах от p_2/p_1 до p_2/p_i определяет интеграл в выражении (615).

Во избежание подсчета площадей под кривой *4* можно заранее построить интегральную кривую *5*, ординаты которой также будут определять интеграл в формуле (615).

Если эти ординаты обозначить Z, то формулу (615) можно представить в виде

$$\tau = V_1/(Fm_n\mu\sqrt{p_1 v_1})\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(m_n-1)/(2m_n)}(Z_i - Z_1), \tag{616}$$

где Z_i — ордината интегральной кривой для значения $\beta = p_2/p_i$ (в момент времени τ_i); Z_1 — то же, для $\beta = p_2/p_1$ (для момента времени τ_1).

Для удобства подсчетов в табл. 11 приведены значения Z в зависимости от p_2/p_i для двухатомных газов.

Для случая истечения, начинающегося в сверхзвуковой и заканчивающегося в дозвуковой области (см. рис. 78, *г*), общее время истечения должно определяться суммированием $\tau_{кр}$ и τ, найденных по формулам (612) и (616), причем в последней формуле надо положить $Z_1 = 0$, а вместо $p_1 v_1$ подставить произведение $p_1' v_1'$, относящееся к точке, лежащей на границе между сверх- и дозвуковой областями. Очевидно, $p_1' = p_2/\beta_{кр}$. Удельный объем v_1' можно определить из уравнения политропного изменения состояния газа внутри сосуда $p_1 v_1^{m_n} = p_1' v_1'^{m_n}$ (где p_1 и v_1 — начальные параметры в начале истечения, т. е. в сверхзвуковой области).

Таблица 11

p_2/p_1	Двухатомные газы		p_2/p_1	Двухатомные газы	
	$m_n=1$	$m_n=1,25$		$m_n=1$	$m_n=1,25$
0,528	0,0	0,0	0,800	0,6440	0,6150
0,550	0,0597	0,055	0,850	0,7590	0,7315
0,600	0,1885	0,1758	0,900	0,8825	0,8510
0,650	0,3075	0,2920	0,950	1,030	1,0000
0,700	0,4225	0,3990	0,990	1,2150	1,1820
0,750	0,5330	0,5080	1,000	1,355	1,325

Примечания: 1. Значения Z в таблице даны с некоторым округлением. 2. При использовании данных этой таблицы давление в соответствующих формулах должно выражаться в Па.

Из указанного уравнения

$$v_1' = (p_1/p_1')^{1/m_n} v_1 = (p_1 \beta_{кр}/p_2)^{1/m_n} v_1,$$

тогда

$$p_1' v_1' = (p_2/\beta_{кр})(p_1 \beta_{кр}/p_2)^{1/m_n} v_1.$$

Формула (616) после подстановки p_1', v_1' и p_1 и некоторых преобразований получит вид

$$\frac{V_1}{F m_n \mu \sqrt{p_1 v_1}} (p_2/p_1)^{(1-m_n)/(2m_n)} Z_i.$$

Эта формула суммируется с (612) и тогда окончательно

$$\tau = \frac{V_1}{F m_n \mu \sqrt{p_1 v_1}} \left\{ \frac{2}{(m_n-1)\psi} \left[\left(\frac{p_1 \beta_{кр}}{p_2} \right)^{(m_n-1)/(2m_n)} - 1 \right] + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{m_n} \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{(m_n-1)/(2m_n)} Z_i \right\}. \qquad (617)$$

Для случая, когда $m_n = 1$, суммироваться должны формулы (613) и (616) при $m_n = 1$ и $Z_1 = 0$. Это дает

$$\tau = [V_1/(F\mu \sqrt{p_1 v_1})] \left[\frac{1}{\psi} \ln (p_1 \beta_{кр}/p_2) + Z_i \right]. \qquad (618)$$

§ 103. Истечение газа из сосуда ограниченной постоянной вместимости через отверстие переменного сечения

Сверхзвуковая область. Для определения времени истечения в области, показанной на рис. 78, *а*, используется уравнение (610), в котором принимается $V_i = V_1 = \text{const}$. В этом случае после деления выражения (610) на площадь полного открытия отверстия F имеем

$$\int_{\tau_0}^{\tau_f} (f/F)\, d\tau = \{2V_1/[(m_n-1)\psi\mu F \sqrt{p_1 v_1}]\} \left[(p_1/p_i)^{(m_n-1)/(2m_n)} - 1 \right].$$

Отношение f/F называют относительным открытием, а интеграл в левой части уравнения — относительным время-сечением.

Для решения поставленной задачи надо знать закон относительного открытия отверстия по времени. Часто он дается в виде графика. Один из таких графиков показан на рис. 80. Горизонтальный участок *1-2*, для которого $f/F = 1$, означает время полного открытия отверстия золотником. Заштрихованная площадь представляет собой относительное время-сечение для отрезка времени $\tau = \tau_i - \tau_1$. Если построить интегральную кривую площади под линией f/F, то заштрихованная площадь, а значит и левая часть последнего уравнения, определяется по разности ординат $x_i - x_1$ и уравнение примет вид

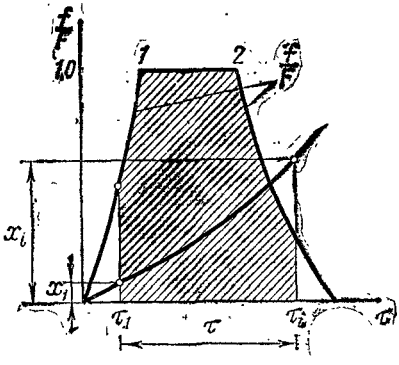

Рис. 80. График относительного открытия отверстия по времени

$$x_i - x_1 = \frac{2V_1}{F\psi(m_n - 1)\mu\sqrt{p_1 v_1}} \times$$
$$\times \left[(p_1/p_i)^{(m_n-1)/(2m_n)} - 1\right]. \qquad (619)$$

Как и во всех рассмотренных выше случаях, искомыми в этом уравнении могут быть или время τ, необходимое, чтобы давление внутри сосуда упало до заданного p_i, или, наоборот, давление p_i через заданный отрезок времени τ, отсчитываемый от известного начального момента τ_1. Обе эти величины находятся с помощью формулы (619) и графика на рис. 80.

Дозвуковая область. Область истечения показана на рис. 78, *b*. Уравнение (610) после подстановки в него условия $V_i = V_1 = \text{const}$ получит вид

$$\int_{\tau_1}^{\tau_i} f\psi_i \, dt = \frac{2V_1}{(m_n - 1)\mu\sqrt{p_1 v_1}} \left[\left(\frac{p_1}{p_i}\right)^{(m_n-1)/(2m_n)} - 1\right],$$

в котором коэффициент $\psi_i = f(p_2/p_i) = f(\tau)$. Вид этой функции в общем случае неизвестен.

Дифференцирование последнего уравнения дает

$$f\psi_i \, dt = \frac{2V_1}{(m_n - 1)\mu\sqrt{p_1 v_1}} d\left[\left(\frac{p_1}{p_i}\right)^{(m_n-1)/(2m_n)} - 1\right]. \qquad (620)$$

Так как

$$d\left[(p_1/p_i)^{(m_n-1)/(2m_n)} - 1\right] = \frac{m_n - 1}{2m_n}\left(\frac{p_1}{p_i}\right)^{(m_n-1)/(2m_n)-1} d\left(\frac{p_1}{p_i}\right) =$$
$$= \frac{m_n - 1}{2m_n}\left(\frac{p_1}{p_2}\,\frac{p_2}{p_i}\right)^{-(m_n+1)/(2m_n)} d\left(\frac{p_1}{p_2}\,\frac{p_2}{p_i}\right) =$$
$$= \frac{m_n - 1}{2m_n}\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{-(m_n+1)/(2m_n)}\left(\frac{p_2}{p_i}\right)^{-(m_n+1)/(2m_n)} \times$$

$$\times \frac{p_1}{p_2} d\left(\frac{p_i}{p_1}\right) = \frac{m_n - 1}{2m_n}\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(m_n - 1)/(2m_n)} \times$$

$$\times \left(\frac{p_2}{p_i}\right)^{-(m_n+1)/(2m_n)} d\left(\frac{p_2}{p_i}\right),$$

то, подставив этот результат в уравнение (620) и перенеся ψ_i в его правую часть, после сокращений получим

$$f d\tau = \frac{V_1}{m_n \mu \sqrt{p_1 v_1}} (p_1/p_2)^{(m_n-1)/(2m_n)} \frac{d(p_2/p_i)}{\psi_i (p_2/p_i)^{(m_n+1)/(2m_n)}},$$

После деления на F и интегрирования

$$\int_{\tau_1}^{\tau_i} \frac{f}{F} d\tau = \frac{V_1}{F m_n \mu \sqrt{p_1 v_1}} \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(m_n-1)/(2m_n)} \times$$

$$\times \int_{p_2/p_1}^{p_2/p_i} \frac{d(p_2/p_i)}{\psi_i (p_2/p_i)^{(m_n+1)/(2m_n)}}.$$

Интеграл в левой части уравнения может быть найден по интегральной кривой на рис. 80, а в правой части — по интегральной кривой на рис. 79. Поэтому формулу можно представить в виде

$$x_i - x_1 = \frac{V_1}{F m_n \mu \sqrt{p_1 v_1}} \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(m_n-1)/(2m_n)} (Z_i - Z_1). \qquad (621)$$

Наличие уравнения (621) и двух вышеуказанных интегральных кривых позволяет решать задачу в обоих ее вариантах.

§ 104. Истечение газа из сосуда ограниченной переменной вместимости через отверстие переменного сечения

Эта задача может быть решена лишь в случае, когда известен закон изменения объема цилиндра по времени в увязке с относительным открытием отверстия, т. е. когда имеются уравнения $f/F = f(\tau)$ и $V_i = f(\tau)$, в частности, в виде соответствующих графиков.

Сверхзвуковая область. После деления уравнения (610) на F

$$\int_{\tau_1}^{\tau_i} \frac{f}{F} \left(\frac{V_1}{V_i}\right)^{(m_n+1)/2} d\tau = \frac{2V_1}{F\psi(m_n - 1)\mu \sqrt{p_1 v_1}} \times$$

$$\times \left[\left(\frac{p_1}{p_i}\right)^{(m_n-1)/(2m_n)} \left(\frac{V_1}{V_i}\right)^{(m_n-1)/2} - 1\right].$$

Начальный объем V_1 известен, поэтому можно разделить члены уравнения на $V_1^{(m+1)/2}$, тогда

$$\int_{\tau_1}^{\tau_i} \frac{f}{F} \frac{d\tau}{V_1^{(m_n+1)/2}} = \frac{2V_1^{(1-m_n)/2}}{(m_n - 1) F\psi\mu \sqrt{p_1 v_1}} \times$$

$$\times\left[\left(\frac{p_1}{p_i}\right)^{(m_n-1)/(2m_n)}\left(\frac{V_1}{V_i}\right)^{(m_n-1)/2}-1\right]. \qquad (622)$$

Для определения левой части выражения (622) можно прибегнуть к графическому интегрированию, способ выполнения которого указан на рис. 81. На этом рисунке изображена линия относительного открытия отверстия *1* в функции времени τ. По известному изменению во времени объема сосуда $V_i = f(\tau)$ строится кривая *4*, представляющая собой отношение $1/V_i^{(m_n+1)/2}$. Путем перемножения ординат линий *1* и *4* для отдельных моментов времени на график наносится произведение $(f/F)1/V_i^{(m+1)/2}$ (линия *2*), площадь под которой определяет интеграл в формуле (622). На рис. 81 для моментов времени τ_i и τ_1 указанный интеграл изображается заштрихованной площадкой. Если на график нанести дополнительно интегральную кривую *3* площади под линией *2*, то левая часть в формуле (622) определится по разности ординат $y_i - y_1$ интегральной кривой. Поэтому уравнение (622) может быть представлено в виде

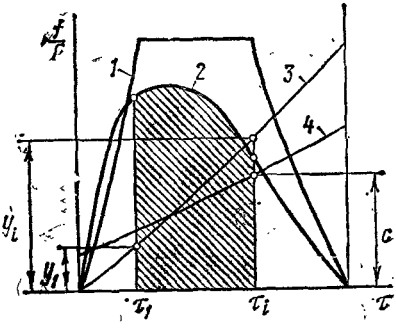

Рис. 81. График относительного открытия отверстия и изменения объема цилиндра по времени

$$y_i - y_1 = \{2V_1^{(1-m_n)/2}/[(m_n-1)F\psi\mu\sqrt{p_1 v_1}]\}\times$$
$$\times\left[(p_1/p_i)^{(m_n-1)/(2m_n)}(V_1/V_i)^{(m_n-1)/2}-1\right]. \qquad (623)$$

Если задается $\tau = \tau_i - \tau_1$, то по рис. 81 можно найти $y_i - y_1$, т. е. левую часть уравнения (623). Давление p_i может быть определено, если предварительно по отрезку c будет найдено отношение $1/V_i^{(m_n-1)/2} = c^{(m_n-1)/(m_n+2)}$.

Если же задано p_i и требуется найти $\tau = \tau_i - \tau_1$, то задача может быть решена, если одновременно известно и V_i. В этом случае определяется правая часть уравнения (623), а по ней и $y_i - y_1$, что при известном V_1 (соответствующем начальному моменту τ_1) позволяет найти V_i, а стало быть, и $\tau = \tau_i - \tau_1$.

Дозвуковая область. Данная задача не может быть решена в общем случае, так как она усложнена переменностью ψ_i по времени. Приближенное решение возможно, если процесс истечения разбить на участки, в пределах которых значение ψ_i можно было бы полагать постоянным. Для каждого такого участка решение сводится к случаю, разобранному для сверхзвуковой области. При определении τ необходимо суммировать время по участкам. Конечное давление p_i найдется из решения для последнего участка.

Глава XVIII
ДРОССЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ

§ 105. Процесс дросселирования

На пути движения стационарного потока реального газа или пара по каналу диаметром d во многих случаях встречаются препятствия, например, в виде диафрагмы диаметром d_0 (рис. 82). Опытами установлено, что при адиабатном течении давление p_2 после диафрагмы становится меньшим давления p_1 до диафрагмы. Процесс понижения давления реального газа или пара при переходе через препятствие без совершения технической работы (54) называется дросселированием. При некоторых условиях в результате дросселирования снижается температура газа — этот эффект используют в холодильной технике. В тепловых двигателях при течении рабочего тела (реального газа или пара) по трубам с вентилями, клапанами или другими препятствиями происходит процесс дросселирования, в результате которого снижается работоспособность рабочего тела, в связи с чем уменьшается коэффициент полезного действия двигателя.

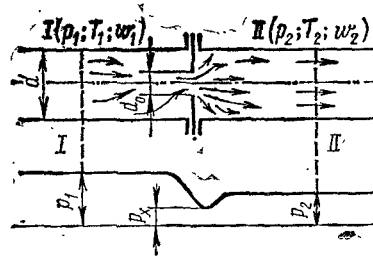

Рис. 82. Дросселирование газа или пара при течении в канале с диафрагмой

Для определения соотношения параметров реального газа или пара до и после дросселирования необходимо выбрать сечения *I—I* и *II—II* на некотором удалении от диафрагмы, где параметры потока влево от сечения *I—I* и вправо от сечения *II—II* по длине канала не изменяются.

Если процесс дросселирования протекает без обмена теплотой с окружающей средой (т. е. адиабатно), то в процессе дросселирования энтальпия не изменяется. Для доказательства этого утверждения можно проследить за изменением состояния некоторого объема газа ΔV при его течении по каналу (рис. 82). На перемещение объема ΔV к сечению *I — I* затрачивается работа p_1v_1; его внутренняя энергия u_1, а кинетическая энергия $w_1^2/2$. В этом случае полная удельная энергия определится в виде суммы $p_1v_1 + u_1 + w_1^2/2$. Процесс дросселирования протекает без совершения технической работы, поэтому полная энергия выбранного объема до диафрагмы (сечение *I — I*) и после диафрагмы (сечение *II — II*) остается без изменения. Следовательно,

$$p_1v_1 + u_1 + w_1^2/2 = p_2v_2 + u_2 + w_2^2/2 \text{ или с учетом (44)}$$

$$i_1 - i_2 = w_2^2/2 - w_1^2/2.$$

Так как в процессах дросселирования изменение скорости $w_2 - w_1$ очень мало, то им можно пренебречь и считать, что $i_1 = i_2$. Таким образом, в результате дросселирования энтальпия газа не изменяется. Этот вывод получен на основании уравнения первого закона тер-

модинамики и поэтому справедлив как для реальных газов и паров, так и для капельных жидкостей.

При переходе газа или пара через диафрагму скорость его движения w_x должна стать больше w_1, так как площадь f_{min} проходного сечения диафрагмы диаметром d_0 меньше проходного сечения f канала диаметром d. Это возможно только в том случае, если $p_x < p_1$ (рис. 82). После диафрагмы скорость w_x должна вновь уменьшиться до w_1, так как площадь проходного сечения канала увеличивается ($f > f_{min}$). Если при этом выполняется условие равенства скоростей течения газа или пара в сечениях $I - I$ и $II - II$ ($w_1 = w_2$), то можно предположить, что в этих сечениях должны выравняться и давления. Однако в действительности p_1 оказывается бо́льшим p_2. Это объясняется тем, что часть разности кинетических энергий движения потока через диафрагму $w_x^2/2$ и после нее $w_2^2/2$ преобразуется в теплоту, однако ее не хватает для повышения давления текущего вещества в сечении $II - II$ до p_1. Следовательно, между сечениями $I - I$ и $II - II$ при дросселировании протекает необратимый процесс.

§ 106. Дифференциальный дроссель-эффект

Опытами установлено, что в результате дросселирования при снижении давления на Δp температура изменяется на ΔT. Это явление называется эффектом Джоуля — Томсона. Важной характеристикой процесса дросселирования является значение производной

$$(\partial T/\partial p)_i = \alpha_i, \qquad (624)$$

называемой дифференциальным дроссель-эффектом, причем индекс указывает на то, что дросселирование протекает при $i = \text{const}$ или $di = 0$; α_i характеризует скорость изменения температуры газа при изменении давления в результате дросселирования. Значение α_i для любого вещества (реального газа, пара или капельной жидкости) можно определить с помощью уравнений первого и второго законов термодинамики.

Из уравнения (128) при $di = 0$ с учетом выражения (624)

$$\partial T/\partial p = \alpha_i = \frac{T(\partial v/\partial T)_p - v}{c_p}. \qquad (625)$$

Уравнение (625) показывает, что алгебраический знак dT зависит от алгебраического знака числителя, так как при дросселировании знак dp всегда отрицательный.

При этом возможны три случая. Если выполняется условие $T(\partial v/\partial T) - v > 0$, то $dT < 0$; если же $T(\partial v/\partial T)_p - v < 0$, то $dT > 0$, и, наконец, если $T(\partial v/\partial T) - v = 0$, то $dT = 0$. Следовательно, в результате дросселирования температура газа может уменьшаться, увеличиваться или оставаться неизменной.

В первом случае ($dT < 0$) дроссель-эффект α_i оказывается положительным, во втором ($dT > 0$) — отрицательным, а в третьем ($dT = 0$) — равным нулю.

Опытами установлено, что значение α_i зависит не только от начальной температуры T, но и от начального давления газа p, так как от давления зависит изобарная теплоемкость c_p, стоящая в знаменателе уравнения (625). Однако, всегда оставаясь положительной, c_p не влияет на алгебраический знак α_i. Третий случай ($dT = 0$) указывает на то, что при данном давлении для данного реального газа существует такая начальная температура T, которая остается неизменной в процессе дросселирования ($T = \text{const}$; $dT = 0$; $\alpha_i = 0$). Такая температура называется температурой инверсии T_i.

Если процесс дросселирования при данном давлении для данного газа начинается от начальной температуры T, которая выше температуры инверсии T_i ($T > T_i$), то в результате дросселирования температура газа повышается, т. е. $dT > 0$. Если же $T < T_i$, то в результате дросселирования температура газа понижается ($dT < 0$).

Эффект Джоуля — Томсона $\alpha_i \neq 0$ наблюдается только при течении реальных газов и паров по каналам с препятствиями.

При течении идеального газа в этих условиях эффект не наблюдается ($\alpha_i = 0$). Действительно, из уравнения состояния (64) идеального газа $(\partial v/\partial T)_p = R/p$, поэтому уравнение (625) получит вид

$$\alpha_i = \frac{TR/p - v}{c_p} = 0.$$

Если величины $\partial v/\partial T$, v, c_p и T, входящие в уравнение (625), известны, то можно определить α_i и тогда в соответствии с выражением (624) можно приближенно определить ΔT по заданному значению Δp. Однако величины, входящие в уравнение (625), сами зависят от давления и температуры. Это затрудняет использование формулы (625) в практических расчетах, в связи с чем α_i обычно определяют экспериментальным путем.

§ 107. Кривая инверсии

Геометрическое место точек, для которых дифференциальный дроссель-эффект равен нулю, называют кривой инверсии. На рис. 83 в координатах t, p представлена кривая инверсии *1* для воздуха, построенная по уравнению (349). График показывает, что при дросселировании, начинающемся от параметров, которые располагаются внутри кривой, температура вещества уменьшается (положительный дроссель-эффект); если дросселирование начинается от параметров вне кривой, то температура вещества увеличивается (отрицательный дроссель-эффект).

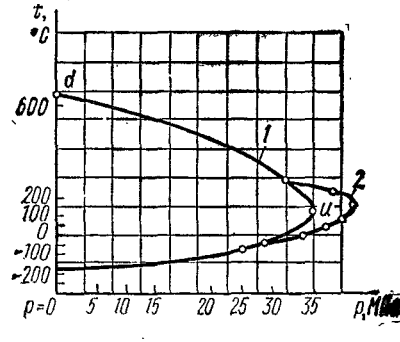

Рис. 83. Кривая инверсии

На том же рисунке нанесена кривая инверсии *2* воздуха, полученная по опытным данным. За-

метное расхождение объясняется тем, что уравнение (349) лишь приближенно описывает поведение реальных газов.

На кривой инверсии есть точки d и u, параметры которых связаны с критическими параметрами вещества. Действительно, уравнение кривой инверсии имеет вид

$$T\,(\partial v/\partial T)_p - v = 0, \tag{626}$$

а из уравнения (344) путем подстановки (64) (только для идеального газа) можно получить

$$v = RT/p - a/(RT) + abp/(R^2T^2) + b. \tag{627}$$

Дифференцирование по температуре дает

$$\partial v/\partial T = R/p + a/(RT^2) - 2abp/(R^2T^2). \tag{628}$$

Подстановка выражений (627) и (628) в уравнение (626) приводит последнее к виду

$$T\,(\partial v/\partial T)_p - v = 2\,a/(RT) - 3\,abp/(R^2T^2) - b.$$

Таким образом, в соответствии с выражением (625) дифференциальный дроссель-эффект ван-дер-ваальсовского газа получает вид

$$\alpha_i = (1/c_p)\,[2a/(RT) - 3abp/(R^2T^2) - b]. \tag{629}$$

В точке инверсии d (рис. 83), где $\alpha_i = 0$, $p = 0$, $2a/(RT) - b = 0$. Следовательно, температура инверсии в точке d

$$T_{id} = 2a/(Rb). \tag{630}$$

Совместное решение выражений (348) дает

$$T_{\text{кр}} = 8a/(27\,Rb). \tag{631}$$

Сопоставление соотношений (630) и (631) показывает, что температуру инверсии можно выразить через критическую температуру $T_{id} = 6{,}75\,T_{\text{кр}}$, т. е. максимальная температура инверсии ван-дер-ваальсовского газа значительно выше критической температуры.

Отметим, что второй член в скобках уравнения (629) для параметров, которые встречаются в инженерной практике, не превышает нескольких процентов от первого и поэтому им можно пренебречь, при этом формула (630) пригодна для любых начальных параметров газа. Однако чем ниже температура и чем выше давление газа, тем больше вычисленная температура инверсии будет отличаться от экспериментального значения, т. е. точность формулы (630) в этих условиях уменьшается.

Могут быть определены также зависимости между параметрами в точке u и критическими. Решается эта задача относительно просто, так как для определения параметров точки u помимо уравнения состояния (343) и уравнения кривой инверсии (626) имеется дополнительное условие равенства нулю в точке u производной $\partial p/\partial T$.

Первое дифференцирование уравнения (343) по T при $p = \text{const}$ дает

$$(p - a/v^2 + 2\,ab/v^3)\,(\partial v/\partial T)_p = R. \tag{632}$$

а после второго дифференцирования

$$(p - a/v^2 + 2ab/v^3)(\partial^2 v/\partial T^2) + (2a/v^3 - 6ab/v^4)(\partial v/\partial T)^2 = 0 \quad (633)$$

Дифференцирование по T уравнения (626) приводит последнее к виду

$$T\partial^2 v/\partial T^2 + [T\partial^2 v/\partial T\partial p - \partial v/\partial p_T]\,\partial p/\partial T = 0. \quad (634)$$

Уравнение (632) показывает, что при выполнении условия $(\partial p/\partial T)_n = 0$ выполняется также условие

$$T\partial^2 v/\partial T^2 = 0. \quad (635)$$

Поэтому в соответствии с уравнением (632)

$$(2a/v_u^3 - 6ab/v_u^4)(\partial v/\partial T)_p^2 = 0 \quad (636)$$

Уравнение (626) показывает, что

$$(\partial v/\partial T)_p = v/T. \quad (637)$$

Следовательно, второй сомножитель уравнения (636) не равен нулю, а это свидетельствует о том, что равен нулю первый сомножитель:

$$2\ a/v_u^3 - 6\ ab/v_u^4 = 0. \quad (638)$$

Сопоставление выражений (638) и (348) дает связь удельного объема вещества в точке w с удельным объемом в критической точке

$$v_u = 3\ b = v_{кр}. \quad (639)$$

После некоторых преобразований выражения (632) с учетом уравнения (343) можно получить

$$(\partial v_u/\partial T)_p = \frac{R}{RT_u/(v_u - b) - 2a/v^2 + 2ab/v_u^3}. \quad (640)$$

Уравнение (637), написанное для точки u, имеет вид

$$(\partial v_u/\partial T)_p = v_u/T_{кр}. \quad (641)$$

Приравняв правые части выражений (640) и (641) и учтя соотношение (639), получим $\frac{RT_u}{RT_u/(2\,b) - 4a/(27\,b^2)} - 3\ b = 0$, откуда

$$T_u = 8a/(9\ Rb). \quad (642)$$

Подстановка в формулу (642) соотношений (348) приводит ее к виду

$$T_u = 3\ T_{кр}. \quad (643)$$

Формула (643) устанавливает связь между температурами в критической точке и в точке u инверсионной кривой T_u.

Зависимость между p_u и $p_{кр}$ находится из уравнения (343), написанного для точки u в виде $p_u = RT_u/(v_u - b) - a/v^2$.
Если подставить в него соотношения (639) и (643), то

$$p_u = a/(3b^2). \quad (644)$$

Так как совместное решение первого и второго соотношений (348) дает

$$p_{кр} = a/(27b^2), \tag{645}$$

то после почленного деления выражений (644) и (645) определяется связь давления в критической точке и в точке u инверсионной кривой:

$$p_u = 9\ p_{кр}. \tag{646}$$

Значения параметров в точке u (см. рис. 83) можно подсчитать, если воспользоваться соотношением (643). В соответствии с этим $T_u = 3\ T_{кр} = 3 \cdot 132{,}6 = 397{,}8$ К, что свидетельствует об удовлетворительном совпадении с экспериментальной кривой. Давление p_u, согласно соотношению (646), $p_u = 9\ p_{кр} = 9 \cdot 3{,}84 = 34{,}56$ МПа. По опытным данным (рис. 83), $p_u = 44$ МПа, т. е. наблюдается определенное расхождение расчетных и экспериментальных данных. Это объясняется тем, что поведение реальных газов не точно описывается уравнением Ван-дер-Ваальса (343).

§ 108. Физическая сущность эффекта Джоуля—Томсона

Пусть адиабатный процесс дросселирования осуществляется при перетекании газа из одного цилиндра в другой сквозь трубку малого диаметра, а давление газа слева и справа от трубки поддерживается постоянным с помощью двух подвижных поршней (рис. 84).

Левый поршень, воздействуя на каждый килограмм газа, совершает работу, равную p_1v_1, правый — p_2v_2. По первому закону термодинамики, изменение энергии газа должно быть равно сумме внешних воздействий. В рассматриваемом процессе происходит изменение внутренней и кинетической энергий вещества без теплообмена с окружающей средой ($dq = 0$), поэтому уравнение первого закона термодинамики (56) после интегрирования с учетом соотношения (44) получит вид

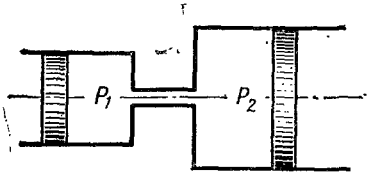

Рис. 84. Схема установки для определения физической сущности эффекта Джоуля — Томсона

$$u_2 - u_1 + w_2^2/2 - w_1^2/2 = p_1v_1 - p_2v_2. \tag{647}$$

Для проталкивания газа через трубку, которая представляет собой дроссельное сопротивление, необходимо извне затрачивать работу $\Delta(pv) = p_1v_1 - p_2v_2$. Эта работа $\Delta(pv)$ расходуется на увеличение внутренней энергии газа при дросселировании. Скорость w_2 становится в результате дросселирования меньше, чем w_1, поэтому уменьшение кинетической энергии потока $\Delta w^2/2 = w_1^2/2 - w_2^2/2$ также затрачивается на увеличение внутренней энергии газа.

Уравнение (647) показывает, что внутренняя энергия реального газа в результате дросселирования увеличивается. Пусть общая затрата энергии извне $\Delta u_в = \Delta(pv) + \Delta w^2/2$, а изменение внутренней

энергии $\Delta u = u_2 - u_1$. С учетом принятых обозначений и правила знаков уравнение (647) примет вид $\Delta u = \Delta u_в$. Внутренняя энергия u представляет собой сумму внутренних кинетической K и потенциальной Φ энергий. Внутренняя кинетическая энергия прямо пропорциональна температуре газа, а потенциальная прямо пропорциональна объему газа. Следовательно, приращение внутренней энергии можно представить в виде $\Delta u = \Delta\Phi + \Delta K$ и тогда $\Delta\Phi + \Delta K = \Delta u_в$.

Из последнего уравнения следует:

если затрата внешней энергии — $\Delta u_в$ больше, чем приращение внутренней потенциальной энергии $\Delta\Phi$, то избыток внешней энергии идет на увеличение кинетической энергии ΔK и температура газа при дросселировании повышается. Этим объясняется физическая сущность отрицательного дроссель-эффекта;

если затрата внешней энергии — $\Delta u_в$ равна приращению внутренней потенциальной энергии $\Delta\Phi$, то приращение внутренней кинетической энергии $\Delta K = 0$ и температура газа не меняется. Этим объясняется физическая сущность дросселирования, когда дроссель-эффект равен нулю;

если затрата внешней энергии — $\Delta u_в$ меньше, чем вызванное расширением приращение внутренней потенциальной энергии $\Delta\Phi$, то разность между их абсолютными значениями покрывается уменьшением внутренней кинетической энергии ΔK. При этом температура газа понижается. Действительно, при понижении давления (увеличении объема) преодолеваются силы притяжения между молекулами и газ совершает некоторую внутреннюю работу. На это затрачивается часть внутренней (кинетической) энергии — температура газа понижается. Этим объясняется физическая сущность положительного дроссель-эффекта.

§ 109. Интегральный дроссель-эффект

Интегрирование уравнения (625) дает

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \alpha_i \, dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{\partial T}{\partial p} \, dp, \qquad (648)$$

где T_1 — начальная температура газа; T_2 — температура газа после дросселирования.

Разность температур $T_2 - T_1$ называется интегральным дроссель-эффектом. В процессе дросселирования $dp < 0$, поэтому из выражения (648) следует, что при α_i разность температур $T_2 - T_1$ будет отрицательной, т. е. происходит охлаждение газа. Для реального газа невозможно получить аналитическую зависимость дифференциального дроссель-эффекта α_i от параметров газа, поэтому уравнение (648) нельзя проинтегрировать.

На практике интегральный дроссель-эффект определяют по таблицам или тепловым si- и sT-диаграммам. Так, на sT-диаграмме реальных

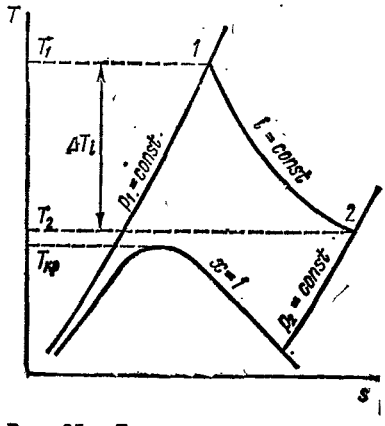

Рис. 85. *sT*-диаграмма для расчета интегрального дроссель-эффекта

газов (рис. 85) по опытным данным наносят изобары и линии постоянной удельной энтальпии. Такие диаграммы дросселируемого газа пригодны для определения интегрального дроссель-эффекта ΔT_i.

По параметрам p_1, T_1 находят точку *1*, которая соответствует начальному состоянию газа. С помощью линии i = const, соответствующей процессу дросселирования и проходящей через точку *1*, определяется точка *2* с конечным давлением p_2. По точке *2* (состояние газа после дросселирования) находят T_2 и ΔT_i, как это показано на рис. 85.

§ 110. Расчет процесса дросселирования водяного пара по *si*-диаграмме

На пути движения водяного пара в паропроводах встречаются местные препятствия, например в виде открытого и в особенности полуоткрытого вентиля, в результате чего происходит дросселирование пара. Этот процесс можно исследовать на *si*-диаграмме для водяного пара (рис. 86).

Как уже отмечалось, процессы дросселирования пара и реального газа принципиально не различаются между собой и происходят при i = const. На рис. 86 изображен процесс *1-2* дросселирования на *si*-диаграмме. В результате дросселирования его температура падает,

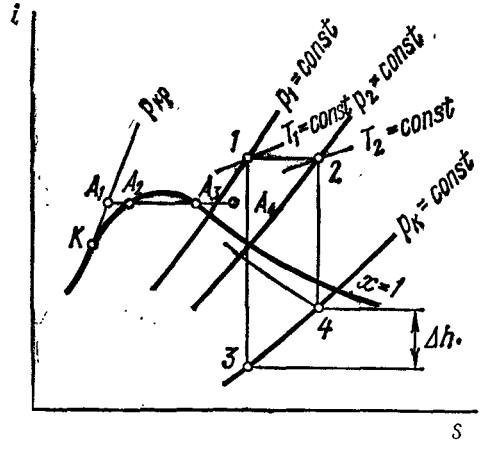

Рис. 86. Расчет параметров дросселированного пара по *si*-диаграмме

так же как и у любого другого реального газа, при положительном дроссель-эффекте. Для пара, используемого в современной паротехнике, практически возможен только положительный дроссель-эффект, так как температура инверсии для пара равна $T_i = 4370$ К.

Существенное значение для работы паросиловых установок имеет тот факт, что в результате дросселирования работоспособность пара уменьшается. Если пар подходит к турбине с параметрами точки *1*, то при расширении по адиабате *1-3* до противодавления p_k совершается работа $l_1 = i_1 - i_3$. Если же при подходе к турбине на пути пара встретится полуоткрытый вентиль, то произойдет дросселирование *1-2* и в турбину пар поступит уже с параметрами точки *2*. В этом случае при расширении пара по адиабате *2-4* до того же противодавления совершится удельная работа $l_2 = i_2 - i_4$, меньшая, чем в первом случае. Потеря в этом случае составит $\Delta l = i_4 - i_3$.

При дросселировании перегретый пар (A_1 на рис. 86) сначала может превратиться в сухой насыщенный пар A_2, потом во влажный, далее в сухой насыщенный A_3 и снова в перегретый пар A_4.

Раздел шестой

ЦИКЛЫ ТЕПЛОВЫХ МАШИН И УСТАНОВОК

Глава XIX
СЖАТИЕ ГАЗОВ В КОМПРЕССОРЕ

§ 111. Одноступенчатый компрессор

Одноступенчатый компрессор (рис. 87) представляет собой цилиндр *1* с охлаждающей рубашкой *3*, внутри которого движется поршень *2*. В крышке цилиндра имеются клапаны: впускной *5* и нагнетательный *4*. Поршень *2* имеет два крайних положения, называемых верхней и нижней мертвыми точками (ВМТ и НМТ). Расстояние между этими положениями, умноженное на площадь поршня, называется рабочим объемом V_h цилиндра компрессора. Объем между поршнем и крышкой цилиндра при крайнем внутреннем положении поршня называется вредным пространством V_0. Обычно $V_0 = (0{,}04 \div 0{,}10)\ V_h$. Действительная индикаторная диаграмма компрессора показана на рис. 87.

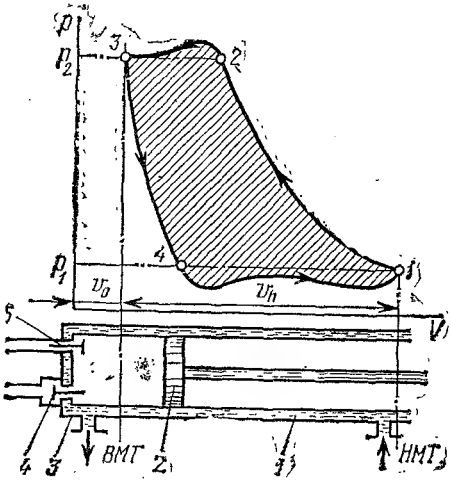

Рис. 87. Индикаторная диаграмма и схема одноступенчатого компрессора

При движении поршня *2* от НМТ влево впускной клапан *5* закрывается и воздух, имеющийся в цилиндре, сжимается. В точке *2* давление в цилиндре компрессора оказывается равным давлению воздуха в нагнетательном патрубке. Однако давление в цилиндре повышается дополнительно, что обеспечивает открытие клапана *4* и выталкивание воздуха в нагнетательный патрубок (в воздушный ресивер с давлением p_2). По мере приближения поршня к крайнему внутреннему положению скорость его движения уменьшается, перепад давлений между цилиндром и ресивером также уменьшается и при достижении поршнем ВМТ (точка *3*) давления в цилиндре и в ресивере сравниваются. При движении поршня в обратном направлении давление в цилиндре

падает, клапан *4* закрывается и воздух, сжатый в объеме V_0 вредного пространства, расширяется (процесс *3-4*). В точке *4* давление в цилиндре оказывается равным давлению p_1 окружающей среды, после чего в цилиндре образуется некоторое разрежение, обеспечивающее открытие впускного клапана *5* и всасывание воздуха в цилиндр *1* из окружающей среды. В точке *1* впускной клапан закрывается, и при обратном движении поршня сжимается новая порция воздуха.

Кроме приведенного рабочего процесса и действительной индикаторной диаграммы компрессора в теории компрессоров рассматривается идеальный рабочий процесс. При этом пренебрегают влиянием клапанов и принимают, что процесс нагнетания *2-3* осуществляется

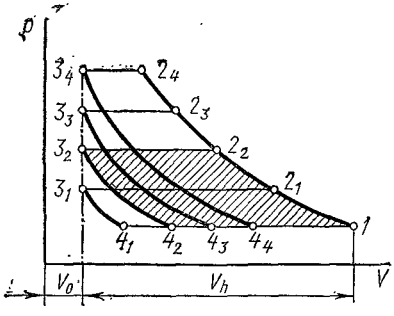

Рис. 88. Изменение теоретического цикла одноступенчатого компрессора при повышении давления нагнетания

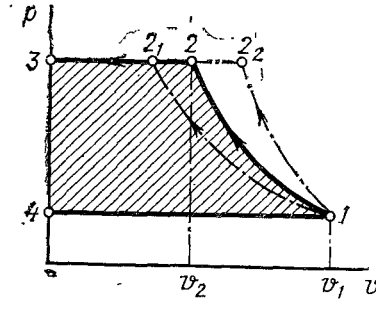

Рис. 89. Сжатие газа в одноступенчатом компрессоре на *vp*-диаграмме

при давлении p_2, равном давлению в ресивере, а всасывание — при давлении p_1, равном давлению окружающей среды. Таким образом, идеальной индикаторной диаграммой компрессора является диаграмма *1-2-3-4* (рис. 87), учитывающая наличие в компрессоре вредного пространства V_0. При ходе всасывания часть рабочего объема заполняется расширяющимся воздухом вредного пространства, в связи с чем вводится понятие объемного КПД компрессора

$$\varepsilon_к = (V_1 - V_4)/(V_1 - V_0). \qquad (649)$$

По мере увеличения p_2 (рис. 88) объемный КПД уменьшается. Действительно, при давлениях нагнетания p_{2_1} и p_{2_2}

$$\varepsilon_{к_1} = (V_1 - V_{4_1})/(V_1 - V_0) \text{ и } \varepsilon_{к_2} = (V_1 - V_{4_2})/(V_1 - V_0),$$

поэтому $\varepsilon_{к_2} < \varepsilon_{к_1}$. Кроме того, при высоких давлениях нагнетания сильно увеличивается температура сжатого воздуха, понизить которую не удается даже при интенсивном охлаждении. Это может вызвать вспышку масла и привести к аварии установки.

В связи с вышесказанным в одноступенчатых компрессорах давление нагнетания обычно не превышает 8—10 МПа. Формула (649) показывает, что на объемный КПД существенно влияет объем вредного пространства V_0. Чем меньше V_0, тем выше $\varepsilon_к$. Именно поэтому при конструировании компрессора стремятся уменьшить V_0. В идеальном компрессоре этот объем принимается равным нулю ($V_0 = 0$). Идеаль-

ная индикаторная vp-диаграмма показана на рис. 89. На этой диаграмме процессы *1-2*, *1-2*$_1$ и *1-2*$_2$ являются различными термодинамическими процессами сжатия, процесс *2-3* является процессом нагнетания и процесс *4-1* — процессом всасывания свежего заряда. Если $V_0 = 0$, то при завершении процесса нагнетания *2-3* давление p_2 падает до p_1 окружающей среды, так как ВМТ поршня в этом случае совпадает с осью ординат.

Удельная работа, расходуемая на сжатие воздуха в компрессоре (рис. 89),

$$l_к = l_{23} + l_{12} - l_{41}, \tag{650}$$

где

$$l_{23} = p_2 v_2 \text{ и } l_{41} = p\,v\,.$$

Сжатие в компрессоре осуществляется обычно по политропному процессу. В этом случае l_{12} определяется выражением (321); при адиабатном сжатии — выражением (306) и при изотермном сжатии — выражением (291). Подстановка (321), (306) или (291) в (650) дает формулы для подсчета абсолютного значения удельной работы одноступенчатого компрессора:

при политропном сжатии

$$l_к = \frac{n}{n-1} p_1 v_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(n-1)/n} - 1\right]; \tag{651}$$

при адиабатном сжатии

$$l_к = \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(k-1)/k} - 1\right]; \tag{652}$$

при изотермном сжатии

$$l_к = p_1 v_1 \ln (p_2/p_1). \tag{653}$$

Удельная работа компрессора при адиабатном сжатии может быть подсчитана и иным путем. Действительно, подстановка формулы (306) в выражение (650) приводит последнее к виду

$$l_к = [k/(k-1)]\,(p_2 v_2 - p_1 v_1) \tag{654}$$

или $l_к = [kR/(k-1)]\,(T_2 - T_1)$.

Так как $k = c_p/c_V$ и $R = c_p - c_V$, то $l_к = c_p\,(T_2 - T_1)$ и, следовательно,

$$l_к = i_2 - i_1. \tag{655}$$

На рис. 89 совмещены для сравнения три термодинамических процесса сжатия воздуха в одноступенчатом компрессоре: адиабатный *1—2*$_2$, политропный *1-2*, когда воздух в процессе сжатия охлаждается, но так, что температура его все-таки увеличивается, и изотермный *1-2*$_1$, когда в процессе сжатия температура воздуха сохраняется неизменной за счет интенсивного охлаждения стенок цилиндра компрессора охлаждающей жидкостью (см. рис. 87). Сравнение процессов сжатия показывает, что за счет повышения интенсивности охлаждения можно уменьшить работу, расходуемую на сжатие газа в компрессоре. Однако

на практике не удается обеспечить охлаждение настолько интенсивное, чтобы температура сжимаемого воздуха не повышалась, поэтому сжатие, как правило, является политропным с показателем политропы $k > n > 1$.

Для определения удельной теплоты, отводимой от сжимаемого газа к охлаждающей воде, можно воспользоваться при политропном процессе формулой (325) и при изотермном процессе — формулой (291). При адиабатном процессе сжатия теплообмен с внешней средой отсутствует ($q = 0$). Сопоставление рис. 9 и 89 показывает, что удельная работа одноступенчатого компрессора численно равна располагаемой:

$$l_к = l_0, \qquad (656)$$

поэтому для определения удельной работы, затрачиваемой на сжатие газа в одноступенчатом компрессоре, можно воспользоваться уравнением (49), но представить его в виде

$$q = \Delta i + l_к, \qquad (657)$$

где Δi — изменение удельной энтальпии в процессе сжатия; q — удельная теплота, идущая на теплообмен газа с окружающей средой в процессе сжатия.

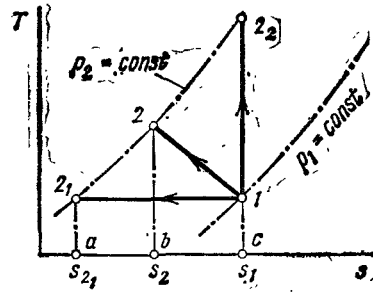

Рис. 90. Сжатие газа в одноступенчатом компрессоре на sT-диаграмме

На sT-диаграмме q — площадь под процессом. График на рис. 90 показывает, что при адиабатном сжатии $q = 0$ (так как площадь под $1\text{-}2_2$ равна нулю). При политропном сжатии $1\text{-}2$ теплообмен характеризуется пл. $c\ 12\ b$, поэтому

$$q \approx (s_2 - s_1)(T_1 + T_2)/2. \qquad (658)$$

При изотермном сжатии $T_2 = T_1$, поэтому (пл. $c\ 12_1 a$)

$$q = T(s_{21} - s_1). \qquad (659)$$

Как известно, на sT-диаграмме площадь под изобарой дает числовое значение удельной энтальпии, поэтому при адиабатном сжатии изменение Δi выражается пл. $c\ 2_2 2_1 a$. Приближенно при адиабатном сжатии

$$l_к = \Delta i = i_{2_1} - i_1 \approx (s_1 - s_{2_1})(T_{2_2} + T_1)/2. \qquad (660)$$

При политропном сжатии изменение удельной энтальпии выражается пл. $b\ 22_1 a$, поэтому

$$\Delta i = i_2 - i_1 \approx (s_1 - s_{2_1})(T_2 + T_1)/2 \qquad (661),$$

и тогда с учетом формул (657) и (658)

$$l_к \approx (s_1 - s_{2_1})(T_2 + T_1)/2. \qquad (662)$$

При изотермном сжатии $i_{2_1} = i_1$, поэтому в соответствии с выражениями (657) и (659)

$$l_к = T(s_1 - s_{2_1}). \qquad (663)$$

Полученные формулы дают возможность использовать sT-диаграмму при расчете процесса сжатия газа в одноступенчатом компрессоре.

Часто для сжатия воздуха (газа) используются центробежные или осевые турбокомпрессоры. При вращении ротора и рабочего колеса, снабженного лопатками, воздух, находящийся между лопатками, отбрасывается в улитку. Сжимаемому газу при этом сообщается на выходе скорость w_2 движения, большая скорости w_1 газа на входе в турбокомпрессор. Поэтому часть работы, потребляемая турбокомпрессором, расходуется на изменение кинетической энергии газа.

Если пренебречь разницей уровней (по высоте) сечений канала движения газа в турбокомпрессоре на входе и на выходе и принять $\Delta h \approx 0$, то уравнение (54) для рассматриваемого случая получит вид

$$dq = di + dl_т + d(w^2/2),$$

или после интегрирования

$$q = i_2 - i_1 + l_т + w_2^2/2 - w_1^2/2.$$

Техническая работа $l_т$ расходуется турбокомпрессором на сжатие газа, поэтому $-l_т = l_к$. В связи с этим

$$l_к = i_2 - i_1 + (w_2^2 - w_1^2)/2 - q,$$

где q — удельная теплота, отводимая от рабочего тела в процессе сжатия.

Если теплообменом с внешней средой пренебречь (адиабатный процесс сжатия), то $q \approx 0$ и тогда в дифференциальной форме

$$dl_к = di + d(w^2/2). \qquad (664)$$

Если же скорость на выходе из турбокомпрессора приблизительно равна скорости газа на входе, кинетическая энергия не изменяется: $d(w^2/2) = 0$, тогда $dl_к = di$, что соответствует работе сжатия газа в поршневых одноступенчатых компрессорах [см. (655)] без теплообмена с внешней средой.

§ 112. Многоступенчатый компрессор

Анализ работы одноступенчатых компрессоров выявил их непригодность для получения воздуха, сжатого до высокого давления. Для получения такого воздуха используются многоступенчатые компрессоры, представляющие собой несколько последовательно включенных одноступенчатых компрессоров. Между ступенями устанавливаются теплообменники, обеспечивающие охлаждение воздуха, сжатого в предыдущей ступени (рис. 91).

Атмосферный воздух через впускной клапан засасывается в цилиндр первой ступени (процесс 4-1_1 на рис. 92, *а*). Затем сжимается политропно (процесс 1_1-2_1) и перегоняется в холодильник (процесс 2_1-3_1). При движении по змеевику холодильника, омываемому водой, воздух охлаждается до прежней температуры (процесс 2_1-1_2 на рис. 92, *б*) и впускается в цилиндр второй ступени (процесс 3_1-1_2 на рис. 92, *а*). Так как температура воздуха при неизменном давлении

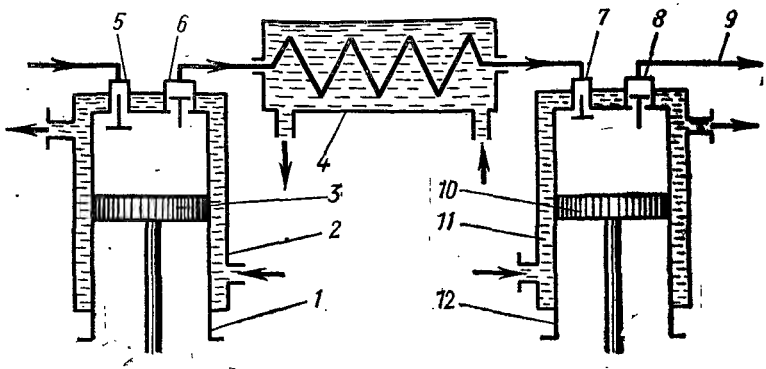

Рис. 91. Схема двухступенчатого компрессора:

1 — цилиндр первой ступени; *2, 11* — охлаждающая рубашка; *3, 10* — поршень; *4* — холодильник; *5, 7* — впускной клапан; *6, 8* — нагнетательный клапан; *9* — нагнетательный патрубок; *12* — цилиндр второй ступени

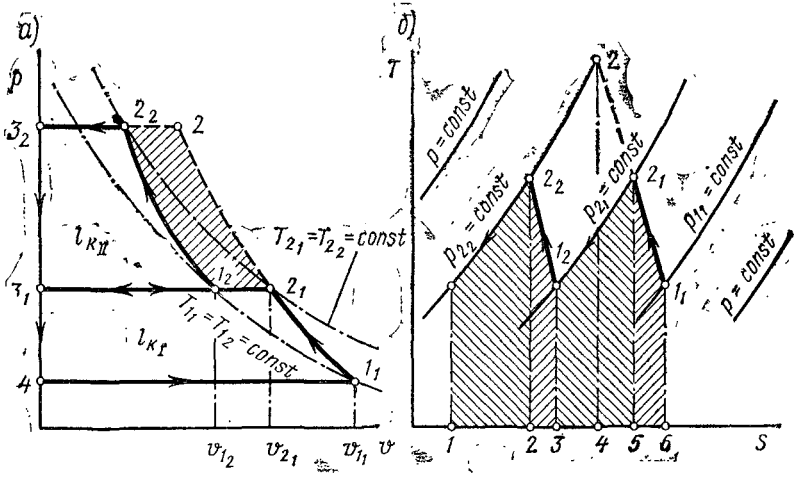

Рис. 92. Сжатие газа в двухступенчатом компрессоре:

а — на *vp*-диаграмме; *б* — на *sT*-диаграмме

уменьшилась, соответственно уменьшился и его удельный объем от v_{2_1} до v_{1_2}. Затем охлажденный воздух сжимается во второй ступени (процесс 1_2-2_2) и нагнетается в ресивер (процесс 2_2-3_2).

Промежуточное охлаждение воздуха в холодильнике дает существенный выигрыш в работе (пл. $2_1 1_2 2_2 2$ на рис. 92, *а*). Удельная теплота, отданная воздухом в холодильнике, определяется площадью под процессом 2_1-1_2 (рис. 92, *б*) и подсчитывается по формулам

$$q = c_p (T_{2_1} - T_{1_2}); \tag{665}$$

$$q = i_{2i} - i_{1_2}. \tag{666}$$

Приближенно же она по sT-диаграмме может быть определена по формуле

$$q \approx (s_{1_2} - s_{2_1})(T_{2_1} + T_{1_2})/2. \qquad (667)$$

Экономичность работы (т. е. наименьшая затрата работы, расходуемой на сжатие газа) достигается проектированием многоступенчатых компрессоров при выполнении следующих условий: во-первых, необходимо равенство температур газа на входе во все ступени компрессора и на выходе из ступеней. Последнее обеспечивает необходимые условия для качественной работы системы смазки; во-вторых, следует определенным образом распределить работу между ступенями.

Пусть, например, в двухступенчатом компрессоре $x = p_2/p_1$; $x_1 = p_{2_1}/p_1$; $x_2 = p_2/p_{2_1}$; тогда

$$x = x_1 x_2. \qquad (668)$$

Отношение давлений x задается при проектировании компрессора. При адиабатном сжатии воздуха в обеих ступенях компрессора

$$l_{к1} = \frac{k}{k-1} p_{1_1} v_{1_1} (x_1^{(k-1)/k} - 1); \qquad (669)$$

$$l_{к2} = \frac{k}{k-1} p_{1_2} v_{1_2} (x_2^{(k-1)/k} - 1). \qquad (670)$$

Если выполняется первое условие, то

$$p_{1_1} v_{1_1} = p_{1_2} v_{1_2} = RT_{1_1}.$$

Удельная работа, затрачиваемая на сжатие газа,

$$l_{к\Sigma} = l_{к1} + l_{к2} = \frac{k}{k-1} RT_{1_1} (x_1^{(k-1)/k} + x_2^{(k-1)/k} - 2),$$

или с учетом выражения (668)

$$l_{к\Sigma} = \frac{k}{k-1} RT_{1_1} \left[x_1^{(k-1)/k} + \left(\frac{x}{x_1} \right)^{(k-1)/k} - 2 \right]. \qquad (671)$$

Работа (671) окажется минимальной при выполнении условия

$$\frac{dl_{к\Sigma}}{dx_1} = 0,$$

откуда

$$\frac{k-1}{k} x_1^{(k-1)/k-1} - \frac{k-1}{k} x^{(k-1)/k} x_1^{-(k-1)/k-1} = 0$$

или

$$x_1 = \sqrt{x}. \qquad (672)$$

В соответствии с соотношением (668) $x_2 = \sqrt{x}$. Так как $p_{1_1} v_{1_1} = p_{1_2} v_{1_2}$ и $x_1 = x_2$, то в соответствии с формулами (669) и (670)

$$l_{к_1} = l_{к_2} = l_к$$

и тогда

$$l_{к\Sigma} = 2 l_к.$$

Аналогичные рассуждения показывают, что если в компрессоре не две, а m ступеней (рис. 93, *а*), то распределить давления между ступе-

нями необходимо так, чтобы выполнялось условие

$$x_1 = x_2 = \ldots = x_m = \sqrt[m]{x}.$$

Таким образом, задавшись начальным p_1 и конечным p_2 давлениями воздуха, сжимаемого в компрессоре, по формулам (670) или (671) можно определить x и подсчитать давления сжатия в каждой ступени, с тем чтобы общая работа, расходуемая на сжатие воздуха при заданных условиях, оказалась минимальной. По мере увеличения конечного давления газа количество ступеней в многоступенчатых компрессорах возрастает. На vp- и sT-диаграммах (рис. 93, *а*, *б*) показан процесс

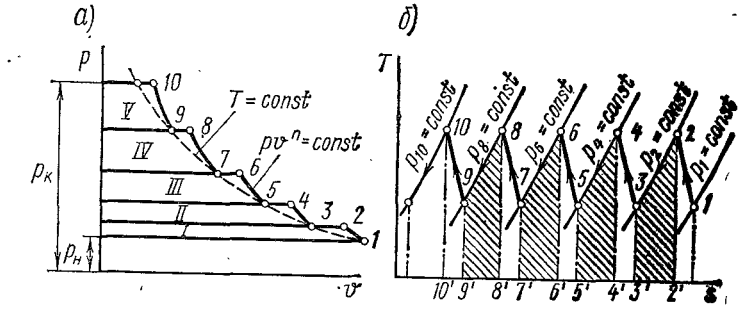

Рис. 93. Сжатие газа в многоступенчатом компрессоре:
а — на vp-диаграмме; *б* — на sT-диаграмме

сжатия газа в пятиступенчатом компрессоре. Вследствие охлаждения воздуха в четырех промежуточных холодильниках общий процесс сжатия *1-2*, *3-4*, *5-6* и т. д. приближается к изотермному сжатию *1-3-5-7* и т. д. (рис. 93, *а*), что дает дополнительную экономию в работе.

Количество теплоты, отобранное от воздуха промежуточными холодильниками, может быть найдено по sT-диаграмме при подсчете суммарной площади, заштрихованной на рис. 93, *б*.

В m-ступенчатом компрессоре $p_2 = xp_1$; $p_4 = xp_3$; $p_6 = xp_5$; $p_8 = xp_7$ и т. д. Так как $p_2 = p_3$; $p_4 = p_5$; $p_6 = p_7$ и т. д., то, последовательно подставляя, получаем $p_2 = xp_1$; $p_4 = x^2p_1$; $p_6 = x^3p_1$ и т. д. Выбранные таким образом давления сжатия всех промежуточных ступеней многоступенчатого компрессора дают возможность определить суммарную удельную работу $l_{к\Sigma}$, расходуемую на сжатие воздуха от начального до конечного давления, в виде произведения:

$$l_{к\Sigma} = ml_к,$$

где m — число ступеней; $l_к$ — удельная работа одной ступени.

Диаметры цилиндров ступеней компрессора постепенно уменьшаются при одном и том же ходе поршней по мере увеличения давления сжимаемого воздуха. Соотношения рабочих объемов цилиндров нетрудно получить, так как точки *1*, *3*, *5* и т. д. (рис. 93, *а*) располагаются на одной изотерме. В связи с этим $p_1v_1 = p_3v_3 = p_5v_5 = p_7v_7$ и т. д. Поэтому $v_3 = v_1p_1/p_3 = v_1/x$; $v_5 = v_3p_3/p_5 = v_3/x = v_1/x^2$ и т. д.

Глава XX

ЦИКЛЫ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ С ГАЗООБРАЗНЫМ РАБОЧИМ ТЕЛОМ

§ 113. Обобщенный термодинамический цикл тепловых двигателей

В реальных тепловых машинах превращение теплоты в работу связано с целым комплексом сложных физико-химических, газодинамических и термодинамических процессов, учет которых делает изучение циклов достаточно сложным, основанным в большей своей части на результатах эксперимента. Такие циклы тепловых двигателей называют действительными.

Однако стремление выявить основные факторы, влияющие на экономичность работы теплоэнергетической установки, оценить совершенство действительных процессов, происходящих в этих установках, вынуждает на первой стадии изучения их работы отбросить все второстепенное, с тем чтобы по возможности полнее отождествить процессы, происходящие в теплоэнергетических установках, с обратимыми термодинамическими процессами, допускающими применение при их изучении термодинамических методов исследования.

Для того чтобы получить возможность вместо действительных циклов рассматривать циклы термодинамические, состоящие из обратимых термодинамических процессов, необходимо работу тепловых машин в определенной степени идеализировать. Эта идеализация сводится к тому, что в идеальных термодинамических циклах:

процессы протекают во всех своих стадиях с постоянным количеством рабочего тела;

отбрасывается возможность сгорания топлива, в связи с чем химический состав рабочего тела принимается постоянным при всех стадиях термодинамического цикла. Процесс сгорания при этом заменяется подводом теплоты к рабочему телу через стенки цилиндра от некоторого фиктивного горячего источника теплоты;

процессы сжатия и расширения рабочего тела принимаются адиабатными;

удаление отработавшего рабочего тела не учитывается и заменяется отводом теплоты от рабочего тела через стенки цилиндра к так называемому холодному источнику теплоты (холодильнику);

теплоемкости рабочих тел принимаются не зависящими от температуры;

рабочим телом является идеальный газ.

Анализ термодинамических циклов различных тепловых двигателей показывает, что все они могут рассматриваться как частные случаи некоторого условного цикла, показанного на vp- и на sT-диаграммах (рис. 94, *а*, *б*). Далее этот цикл называется обобщенным.

Сжатие *1-2* (рис. 94, *а*) рабочего тела принимается адиабатным. Подвод теплоты в количестве q_1' происходит вначале при изохорном процессе *2-3*, а затем в количестве q_1'' при изобарном процессе. Затем

происходит адиабатное расширение *4-5*, после чего теплота отдается холодному источнику вначале при изохорном процессе *5-6* (q_2'), а затем при изобарном процессе (q_2'').

Параметрами, характеризующими обобщенный цикл, являются: $\varepsilon = v_1/v_2$ — степень сжатия; $\lambda = p_3/p_2$ — степень повышения давления; $\rho_v = v_4/v_2$ — степень предварительного расширения; $\lambda_p = p_5/p_6$ — степень падения давления; $\varepsilon_v = v_6/v_1$ — степень предварительного сжатия.

Количество удельной теплоты q_1, подведенной в обобщенном цикле от горячего источника теплоты, определяется суммой $q_1 = q_1' + q_1''$ и q_2, отдаваемой в цикле холодному источнику теплоты, также определяется суммой $q_2 = q_2' + q_2''$. Так как $q_1' = c_V (T_3 - T_2)$; $q_1'' = c_p (T_4 - T_3)$;

$$q_2' = c_V (T_5 - T_6);$$
$$q_2'' = c_p (T_6 - T_1),$$

то

$$q_1 = c_V (T_3 - T_2) + c_p (T_4 - T_3) \tag{673}$$

и

$$q_2 = c_V (T_5 - T_6) + c_p (T_6 - T_1). \tag{674}$$

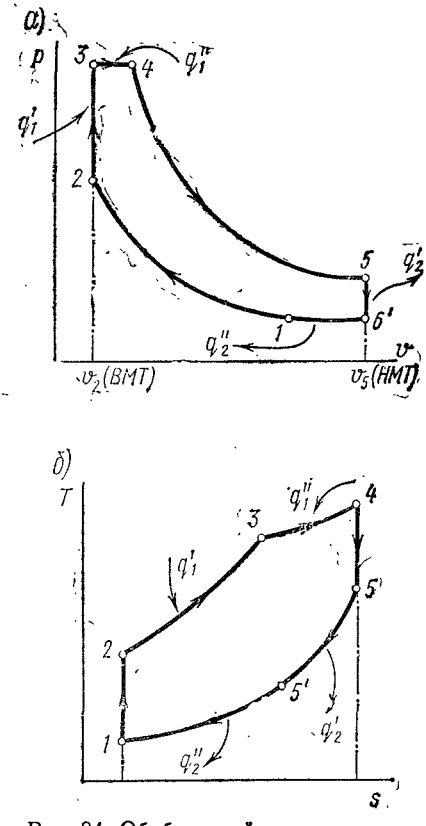

Рис. 94. Обобщенный термодинамический цикл теплоэнергетических машин:

а — на *vp*-диаграмме; *б* — на *sT*-диаграмме

Количества подведенной и отведенной теплоты в цикле могут быть подсчитаны через параметры цикла. Для этого температуры всех точек цикла следует выразить через температуру одной из точек цикла (например, T_1) и соответствующие параметры цикла. Так, процесс *1-2* является адиабатным, поэтому $T_2/T_1 = (v_1/v_2)^{k-1} = \varepsilon^{k-1}$, откуда

$$T_2 = T_1 \varepsilon^{k-1}. \tag{675}$$

Процесс *2-3* изохорный, в связи с чем $T_3/T_2 = p_3/p_2 = \lambda$, откуда $T_3 = T_2 \lambda$, или с учетом формулы (675)

$$T_3 = T_1 \varepsilon^{k-1} \lambda. \tag{676}$$

При изобарном процессе *3-4* $T_4/T_3 = v_4/v_3 = \rho_v$, поэтому $T_4 = T_3 \rho_v$, или с учетом формулы (676)

$$T_4 = T_1 \lambda \rho_v \varepsilon^{k-1}. \tag{677}$$

Процесс отвода теплоты *5-6* — изохорный, поэтому $T_5/T_6 = p_5/p_6 = \lambda_p$, откуда

$$T_5 = T_6\lambda_p. \tag{678}$$

Процесс отвода теплоты *6-1* изобарный, поэтому $T_6/T_1 = v_6/v_1 = \varepsilon_v$,
откуда

$$T_6 = T_1\,\varepsilon_v. \tag{679}$$

С учетом выражения (679) формула (678) получает вид

$$T_5 = T_1\varepsilon_v\lambda_p. \tag{680}$$

Соотношения (675), (677), (679) и (680) дают возможность записать выражения (673) и (674) в следующем виде:

$$q_1 = c_V T_1\varepsilon^{k-1}\,[(\lambda - 1) + k\lambda\,(\rho_v - 1)] \tag{681}$$

и

$$q_2 = c_V\,T_1[\varepsilon_v(\lambda_p - 1) + k\,(\varepsilon_v - 1). \tag{682}$$

Значение количеств теплоты, подведенной и отведенной от рабочего тела в цикле, позволяет определить термический КПД цикла η_t и работу цикла $l_ц$.

Термический КПД η_t цикла определяется по формуле (58), которая с учетом выражений (681) и (682) приводится к виду

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}\,\frac{\varepsilon_v\,(\lambda_p - 1) + k\,(\varepsilon_v - 1)}{\lambda - 1 + k\lambda\,(\rho_v - 1)}. \tag{683}$$

Удельная работа цикла $l_ц$ определяется разностью:

$$l_ц = q_1 - q_2. \tag{684}$$

Подставив q_1 из (681) и q_2 из (682), получим

$$l_ц = c_V T_1\varepsilon^{k-1}\,[(\lambda - 1) + k\lambda\,(\rho_v - 1) - (\varepsilon_v/\varepsilon^{k-1})\,(\lambda_p - 1) - (k/\varepsilon^{k-1})\,(\varepsilon_v - 1],$$

или после некоторых преобразований

$$l_ц = c_V T_1\,\varepsilon^{k-1}\,[\lambda - 1 + k\,\lambda\,(\rho_v - 1)]\,\eta_t = q_1\,\eta_t. \tag{685}$$

Здесь η_t определяется выражением (683).

Формулы (683) и (685) позволяют определять $l_ц$ и η_t для каждого конкретного цикла.

§ 114. Циклы поршневых двигателей внутреннего сгорания

Двигатели внутреннего сгорания подразделяют на двигатели, работающие по смешанному циклу, двигатели с подводом теплоты при постоянном объеме и двигатели с подводом теплоты при постоянном давлении.

При движении поршня *5* (рис. 95) от ВМТ вниз при открытом впускном клапане *2* совершается такт всасывания *I* (рис. 96). В НМТ впускной клапан *2* закрывается и поршень *5*, перемещаясь вверх, со-

вершает такт *II*, называемый тактом сжатия. Вблизи ВМТ топливо воспламеняется и давление вследствие выделяющейся теплоты резко поднимается. После завершения сгорания совершается такт *III*, называемый рабочим тактом (или тактом расширения). Вблизи НМТ открывается выпускной клапан, давление падает и при движении поршня от НМТ к ВМТ (такт *IV*) отработавшие газы выталкиваются из цилиндра (такт выхлопа).

Эти четыре такта и составляют действительный цикл двигателей внутреннего сгорания. Записывается этот цикл экспериментальным путем с помощью прибора, называемого индикатором, и называется индикаторной диаграммой (рис. 96).

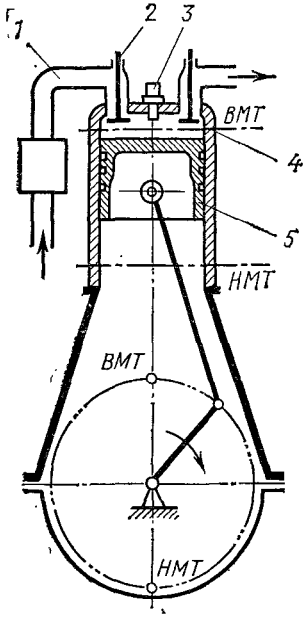

Рис. 95. Схема поршневого двигателя внутреннего сгорания:

1 — впускной коллектор; *2* — впускной клапан; *3* — форсунка; *4* — цилиндр; *5* — поршень

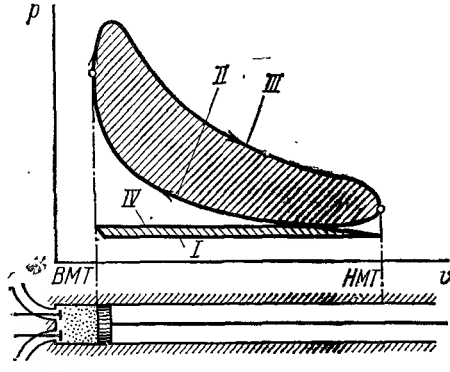

Рис. 96. Индикаторная диаграмма двигателя внутреннего сгорания

В термодинамических циклах двигателей внутреннего сгорания такты впуска и выпуска (*I* и *IV* на рис. 96) не рассматриваются. Сжатие газа *1-2* (рис. 97, *а*) принимается адиабатным, а процесс подвода теплоты $q_1 = q_1' + q_1''$ происходит вначале по изохоре *2-3*, а затем по изобаре *3-4*. Расширение *4-5*, как и сжатие, принимается адиабатным. Отвод теплоты q_2 к холодному источнику теплоты происходит по изохоре *5-1*. Такой цикл называется смешанным. *sT*-диаграмма со смешанным циклом показана на рис. 97, *б*.

Сравнение обобщенного цикла (рис. 94) с рассматриваемым (рис. 97) показывает, что в смешанном цикле $\varepsilon_v = 1$. В этом случае параметр $\lambda_p = p_5/p_1$ может быть преобразован. Действительно,

$$\lambda_p = \frac{p_5}{p_4}\,\frac{p_4}{p_1} = \left(\frac{v_4}{v_5}\right)^k \frac{p_4}{p_1} = \left(\frac{v_4}{v_3}\,\frac{v_3}{v_1}\right)^k \frac{p_4}{p_2}\,\frac{p_2}{p_1}\,.$$

Так как

$$v_4/v_3 = \rho_v;\ v_1/v_2 = v_1/v_3 = \varepsilon;\ p_2/p_1 = (v_1/v_2)^k = \varepsilon^k;$$

$$p_4/p_2 = \lambda,\ \text{ то } \lambda_p = \lambda\rho_v^k.$$

В связи с этим термический КПД

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}\,\frac{\lambda\rho_v^k - 1}{\lambda - 1 + k\lambda(\rho_v - 1)}, \qquad (686)$$

а работа цикла $l_ц$ определяется формулой (685), в которой η_t должен подсчитываться по формуле (686).

Одним из важнейших показателей работы двигателей внутреннего сгорания является среднее цикловое давление p_t, определяемое в виде отношения работы цикла $l_ц$ к удельному рабочему объему цилиндра двигателя (рис. 97, *а*):

$$p_t = l_ц/v_h = l_ц/(v_1 - v_2). \qquad (687)$$

Подставив $l_ц$ из формулы (685) в выражение (687) и проведя преобразования, имеем

$$p_t = \frac{p_2[\lambda - 1 + k\lambda(\rho_v - 1)]}{(k-1)(\varepsilon - 1)}\,\eta_t, \qquad (688)$$

где η_t определяется формулой (686).

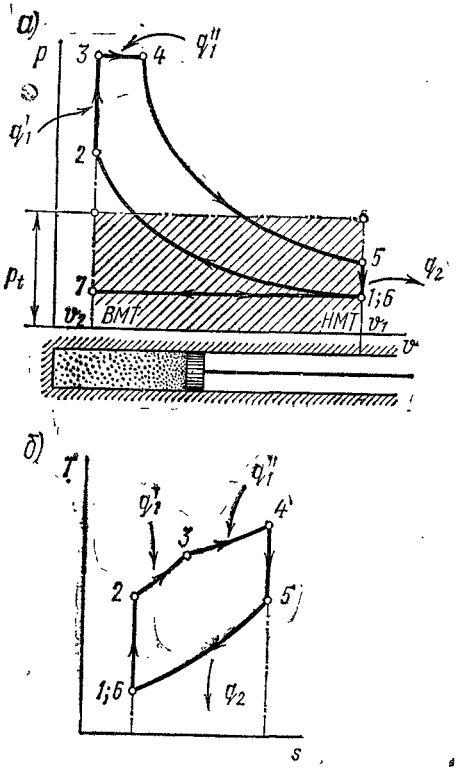

Рис. 97. Смешанный термодинамический цикл двигателей внутреннего сгорания: *а* — на *vp* — диаграмме; *б* — на *sT*-диаграмме

В двигателях внутреннего сгорания с воспламенением рабочей смеси (около ВМТ) от электрической искры время сгорания очень мало, в связи с чем допустимо принять, что весь процесс сгорания (т. е. процесс подвода теплоты) осуществляется при постоянном объеме. Такой цикл, называемый циклом с подводом теплоты при постоянном объеме, показан на рис. 98, *а*, *б*.

Сравнение циклов, изображенных на рис. 97 и 98, свидетельствует о том, что в рассматриваемом цикле $\rho_v = 1$. Поэтому формула (686) получает вид

$$\eta_t = 1 - 1/\varepsilon^{k-1}. \qquad (689)$$

Таким образом, термический КПД цикла с подводом теплоты при постоянном объеме зависит от свойств рабочего тела (k) и конструк-

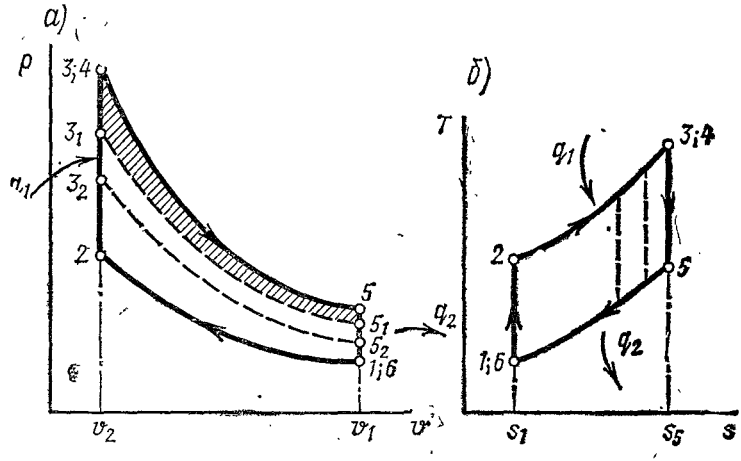

Рис. 98. Термодинамический цикл двигателей внутреннего сгорания с подводом теплоты при постоянном объеме:
а — на *vp*-диаграмме; *б* — на *sT*-диаграмме

ции двигателя (ε). Это иллюстрируется графиком (рис. 99), который показывает, что термический КПД двигателя увеличивается по мере увеличения степени сжатия и показателя адиабаты.

Этим объясняется тот факт, что по мере совершенствования двигателей степень сжатия их постепенно возрастала.

КПД цикла можно также подсчитать с помощью *sT*-диаграммы в виде отношения пл. *12351* к площади под процессом *2-3* (рис. 98,*б*).

Нагрузка на двигатель в термодинамическом цикле характеризуется количеством теплоты, подводимой к рабочему телу от горячего источника. Для цикла с подводом теплоты при постоянном объеме $q_1 = c_V T_2 (\lambda - 1)$. Следовательно, нагрузка при заданных значениях c_V и T_2 пропорциональна степени повышения давления λ и не зависит от степени сжатия. Это свидетельствует о том, что термический КПД рассматриваемого цикла при изменении нагрузки не меняется. На рис. 98 пунктирными кривыми показаны процессы расширения рабочего тела при снижении нагрузки.

В соответствии с формулой (687) среднее давление цикла

$$p_t = \frac{p_2 (\lambda - 1)}{(\varepsilon - 1)(k - 1)} \eta_t,$$

где η_t определяется формулой (689).

Полученное выражение показывает, что с увеличением количества подведенной теплоты (увеличивается λ) среднее давление цикла также увеличивается.

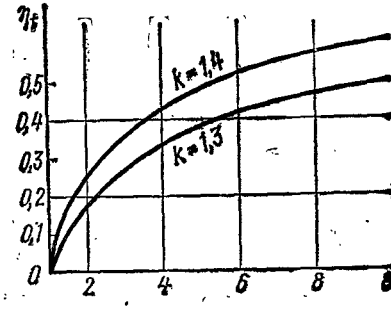

Рис. 99. Зависимость термического КПД цикла с подводом теплоты при постоянном объеме от степени сжатия и показателя адиабаты

В цилиндрах двигателей внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия при такте сжатия сжимается чистый воздух. Вблизи от ВМТ в цилиндр двигателя через форсунку *3* (см. рис. 95) впрыскивается распыленное топливо, которое в среде горячего воздуха самовоспламеня-

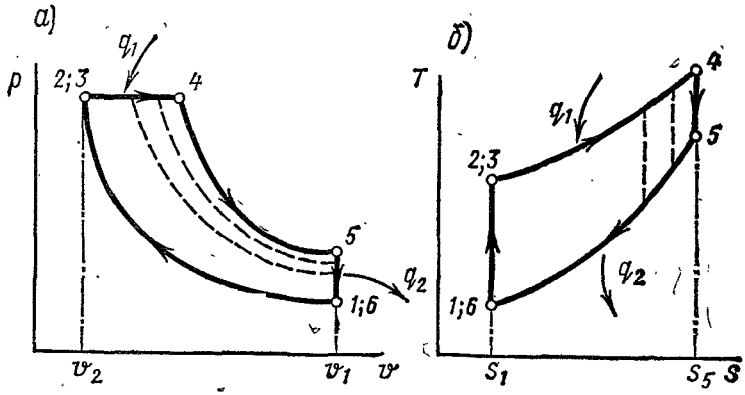

Рис. 100. Термодинамический цикл двигателей внутреннего сгорания с подводом теплоты при постоянном давлении;
а — на *vp*-диаграмме; *б* — на *sT*-диаграмме

ется и сгорает. Процесс подвода теплоты к рабочему телу принимается в этом случае изобарным. Такой цикл, называемый циклом с подводом теплоты при постоянном давлении, показан на *vp*- и *sT*-диаграммах (рис. 100, *а*, *б*).

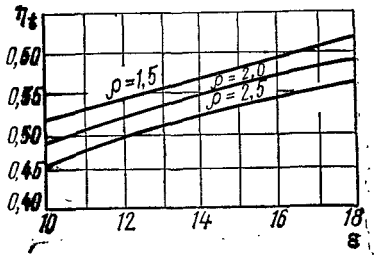

Рис. 101. Зависимость термического КПД цикла с подводом теплоты при постоянном давлении от степени сжатия ε и степени предварительного расширения ρ (при $k=1{,}35$)

Сравнение циклов, показанных на рис. 97 и 100, свидетельствует о том, что в цикле с подводом теплоты при постоянном давлении $\lambda=1$, поэтому выражение (686) получает вид

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}} \frac{\rho_v^k - 1}{k(\rho_v - 1)}. \qquad (690)$$

Полученная формула показывает, что термический КПД рассматриваемого цикла увеличивается при возрастании степени сжатия ε и уменьшается при возрастании степени предварительного расширения ρ_v (рис. 101).

Термический КПД цикла можно также подсчитать с помощью *sT*-диаграммы в виде отношения пл. *1246* к площади под процессом *2-4* (см. рис. 100, *б*).

При увеличении нагрузки двигателя, т. е. при увеличении количества подведенной теплоты, увеличивается ρ_v и не изменяется ε. Следовательно, по мере увеличения нагрузки термический КПД такого цикла уменьшается (рис. 101). Это подтверждается *sT*-диаграммой (см.

рис. 100), показывающей, что по мере увеличения подвода теплоты выигрыш в работе цикла от дополнительных количеств теплоты постепенно уменьшается.

Среднее давление цикла определяется формулой (688), если принять $\lambda = 1$. В этом случае

$$p_t = \frac{p_2 k (\rho_v - 1)}{(\varepsilon - 1)(k - 1)} \eta_t,$$

где η_t определяется формулой (690).

§ 115. Цикл двигателя Стирлинга

Двигатель Стирлинга имеет внешний подвод теплоты через теплопроводящую стенку *. Количество рабочего тела (им может быть воздух), заключенного в рабочем объеме двигателя, постоянно и неизменяемо. В этом заключается одно из преимуществ такого двигателя перед двигателями внутреннего сгорания, так как в качестве горячего источника теплоты в этих условиях могут использоваться кроме продуктов сгорания органических топлив ядерная энергия, солнечная батарея и др.

При подводе теплоты через теплопроводящую поверхность в замкнутый объем двигателя рабочее тело расширяется (поршень совершает рабочий ход). Затем теплота отбирается холодным источником теплоты, рабочее тело сжимается и таким образом возвращается в исходное состояние, завершая рабочий цикл. Однако практическая невозможность частой смены температуры теплопроводящей стенки при подводе и отводе теплоты привела к необходимости усложнения конструкции двигателя — создания в нем постоянных горячей Г и холодной Х полостей. В связи с этим рабочее тело во время цикла должно последовательно перемещаться из горячей полости в холодную и наоборот.

Такие перемещения рабочего тела в двигателях Стирлинга обеспечиваются вытеснителем *1* и поршнем *3*, движущимся по определенному закону в одном цилиндре (рис. 102) Двигатель Стирлинга может иметь и два сообщающихся между собой цилиндра. В этом случае в одном цилиндре перемещается вытеснитель, в другом — поршень.

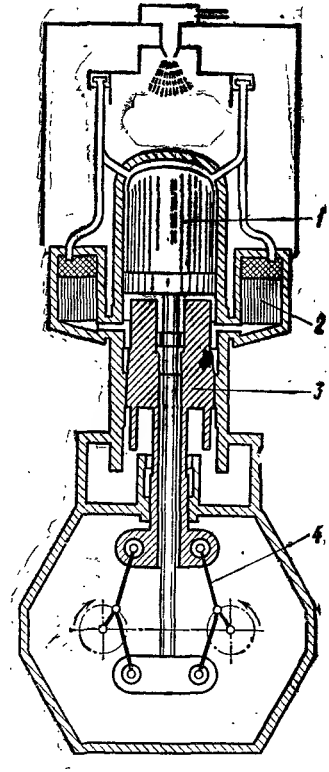

Рис. 102. Схема двигателя Стирлинга:

1 — вытеснитель; *2* — регенератор; *3* — поршень; *4* — ромбический механизм

*См.: Двигатель Стирлинга. — Сборник статей под редакцией В. М. Бродянского. М., Мир, 1975.

Работа двигателя Стирлинга может быть условно разделена на четыре стадии (рис. 103). В первой стадии все количество рабочего тела находится в холодной полости Х. На второй стадии поршень *3*, перемещаясь вверх, сжимает рабочее тело в холодной полости. Температура рабочего тела при этом сохраняется постоянной за счет отвода теплоты через стенки цилиндра холодному источнику теплоты (изотермный процесс сжатия *1-2* на рис. 104). На третьей стадии вытеснитель *1* (рис. 103), перемещаясь вниз, вытесняет рабочее тело (рис. 104) из

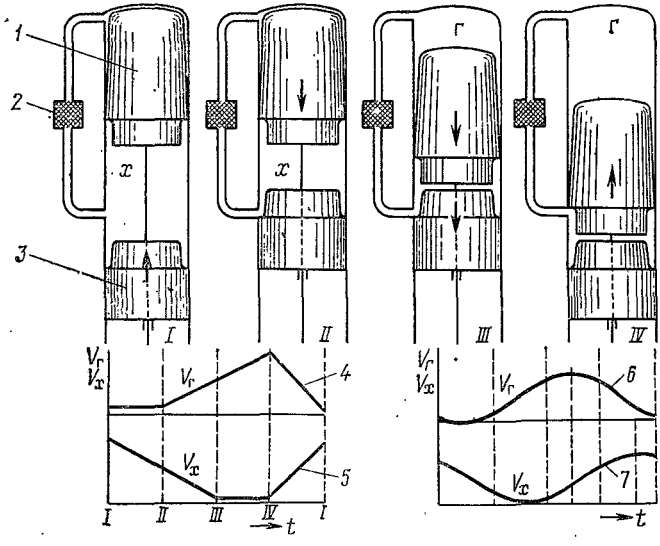

Рис. 103. Схема изменения объемов горячей $V_г$ и холодной $V_х$ полостей двигателя Стирлинга при повороте коленчатого вала:
1 — вытеснитель; *2* — регенератор; *3* — поршень; *4, 5* — условное изменение объемов; *6, 7* — действительное изменение объемов

холодной полости Х в горячую Г при постоянном объеме $v_2 = v_3$. Особенностью двигателя Стирлинга является полная регенерация теплоты изохорных процессов. С этой целью перемещение рабочего тела из холодной в горячую полость осуществляется через регенератор *2* (см. рис. 103). Регенератор, отдавая теплоту рабочему телу, охлаждается, а рабочее тело нагревается до температуры T_3 (изохорный процесс *2-3* на рис. 104). В горячей полости Г двигателя нагретое до температуры T_3 рабочее тело расширяется, сохраняя свою температуру для счет подвода теплоты от горячего источника теплоты через поверхность верхней крышки цилиндра (изотермный процесс *3-4* на рис. 104). Затем вытеснитель *1* (см. рис. 103) перемещается вверх, вытесняя при постоянном объеме $v_4 = v_1$ рабочее тело (рис. 104) из горячей полости в холодную через регенератор *2* (четвертая стадия). Регенератор нагревается, отбирая теплоту от рабочего тела и охлаждая его в изохорном процессе *4-1* до температуры T_1. Стенки холодной полости Х сохраняют постоянную температуру T_1 за счет отбора теплоты холодным источни-

ком теплоты. В изотермном процессе *1-2*, замыкающем рабочий цикл, сжатие рабочего тела происходит при более низкой температуре T_1, чем расширение в процессе *3-4*, поэтому в цикле совершается полезная работа (684). Все эти движения вытеснителя и поршня обеспечивают изменение объемов горячей и холодной полостей в соответствии с графиками *4* и *5* на рис. 103. В действительности ромбический механизм *4* (см. рис. 102) плавно перемещает вытеснитель *1* и поршень *3* в соответствии с кривыми *6* и *7* на рис. 103. Изменение объема горячей полости опережает по фазе изменение объема холодной полости.

Удельная теплота q_1 подводится к рабочему телу при изохорном процессе *2-3* от регенератора в количестве q_1' и при изотермном процес-

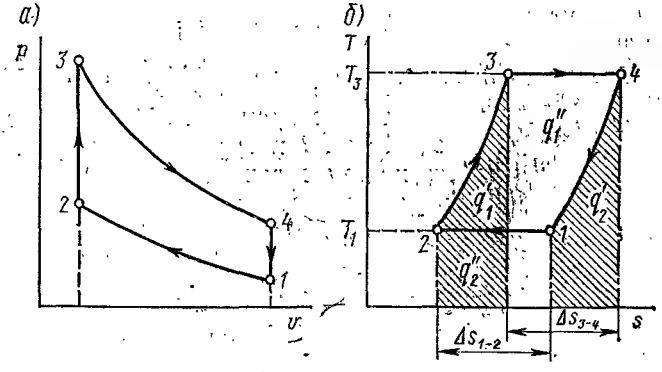

Рис. 104. Цикл двигателя Стирлинга в координатах:
а — *V*, *p*; *б* — *s*, *T*

се *3-4* от внешнего источника теплоты в количестве q_1''. В связи с этим $q_1 = q_1' + q_1''$. Отвод теплоты производится вначале при изохорном процессе *4-3* в регенератор в количестве q_2' и затем при изотермном процессе *1-2* в холодной полости двигателя в количестве q_2''. Следовательно, $q_2 = q_2' + q_2''$. Подстановка полученных выражений в формулу (684) показывает, что $l_ц = q_1' + q_1'' - q_2' - q_2''$. Известно, что изменение энтропии в изотермных процессах

$$\Delta s_{3,4} = R \ln (v_4/v_3) \quad \text{и} \quad \Delta s_{12} = R \ln (v_1/v_2).$$

Так как $v_1 = v_4$ и $v_2 = v_3$, то $\Delta s_{34} = \Delta s_{12} = \Delta s_т$, т. е. изохорные процессы в sT-диаграмме эквидистантны. Следовательно, $q_1' = q_2'$, т. е. регенератор двигателя Стирлинга в идеальном случае (без учета потерь) осуществляет полную передачу теплоты в изохорных процессах *4-1* и *2-3* от горячего рабочего тела (q_2') к холодному (q_1'). С учетом сказанного $l_ц = q_1'' - q_2'' = T_3 \Delta s_{34} - T_1 \Delta s_{12} = (T_3 - T_1) \Delta s_т$. Удельная теплота, передаваемая рабочему телу от внешнего источника теплоты, составляет $q_1'' = T_3 \Delta s_т$, поэтому термический КПД цикла Стирлинга

$$\eta_t = \frac{l_п}{q_1} = \frac{l_ц}{q_1''} = \frac{(T_3 - T_1)\,\Delta s_т}{T_3\,\Delta s_т} = 1 - \frac{T_1}{T_3}.$$

Таким образом, термический КПД цикла Стирлинга равняется термическому КПД цикла Карно. В этом второе существенное положительное свойство цикла Стирлинга. Следует при этом заметить, что аналогичный результат можно получить при любых обратимых термодинамических процессах *2-3* и *4-1* при условии полной регенерации теплоты, т. е. при условии эквидистантности этих процессов в sT-диаграмме.

Отмеченные выше положительные свойства цикла Стирлинга обусловили расширение в последние годы исследований и конструкторских проработок двигателей, работающих по циклу Стирлинга.

§ 116. Циклы газовых турбин

Газотурбинные установки, схемы которых показаны на рис. 105, *а*, *б*, *в*, состоят из собственно газовой турбины, имеющей две основные части: вращающийся диск с радиальными лопатками *11*, называемый ротором, и корпус *2*, называемый статором. На общем валу с ротором располагаются потребитель энергии *1* и турбокомпрессор *3*, сжимающий воздух и подающий его по трубопроводу *8* в камеру сгорания *9*. В эту же камеру по трубопроводу *6* топливным насосом *5* из бака *4* подается топливо, которое через форсунку (клапан) *7* впрыскивается в камеру сгорания *9*. Газ, образующийся в результате сгорания топлива в камере *9*, подается в сопловый аппарат *10*, в котором скорость его движения увеличивается. После соплового аппарата газ, имеющий высокую кинетическую энергию, попадает в канал между лопатками ротора, где и совершается работа вследствие образующегося давления газа на вогнутую поверхность лопаток (рис. 105, *в*). Давление создает силу, вращающую ротор. Отработавшие газы выпускаются через патрубок *12*. Цикл газотурбинной установки состоит из термодинамических процессов, происходящих в турбокомпрессоре *3*, камере сгорания *9* и в самой турбине *11*.

Имеются два основных типа газотурбинных установок. В газотурбинных установках первого типа сгорание рабочей смеси (подвод теплоты к рабочему телу) происходит при постоянном давлении (p = const) (рис. 105, *а*), а в установках второго типа (рис. 105, *б*) — при постоянном объеме (v = const). Рабочая смесь (топливо с воздухом) воспламеняется с помощью электрической свечи зажигания *14* (рис. 105, *б*), а газ из камеры сгорания периодически выпускается клапаном *13*.

На рис. 106, *а*, *б* изображен термодинамический цикл газотурбинной установки, показанной на рис. 105, *а* на vp- и sT-диаграммах. Рабочее тело вначале сжимается в компрессоре по адиабате *1-2*, затем к нему подводится теплота q_1 при постоянном давлении (изобара *3—4*), после чего рабочее тело расширяется без теплообмена с внешней средой (адиабата *4-5*) до давления окружающей среды. Изобарный процесс *6-1* является процессом отдачи теплоты холодному источнику теплоты (окружающей среде).

Сравнение циклов, изображенных на рис. 94 и 106, показывает, что в рассматриваемом цикле $\lambda_p = \lambda = 1$. Формула (683) в этом случае

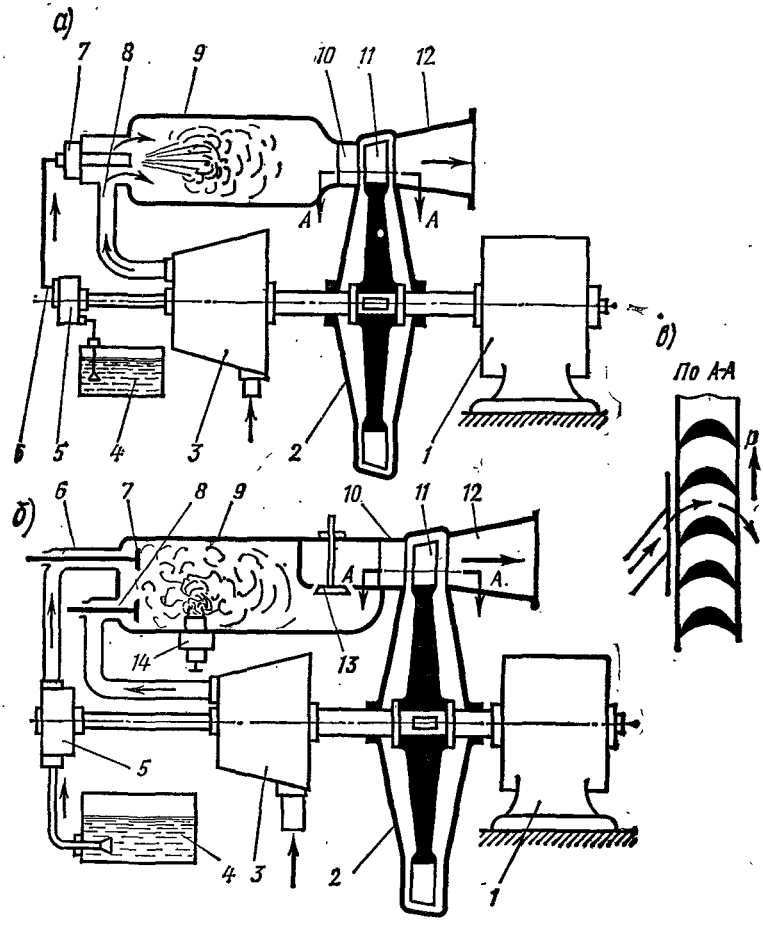

Рис. 105. Схема газотурбинных установок:

а — со сгоранием топлива при постоянном давлении; *б* — со сгоранием топлива при постоянном объеме; *в* — разрез по $A-A$

получает вид $\eta_t = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}} \frac{\varepsilon_v - 1}{\rho_v - 1}$. Но параметр $\varepsilon_v = v_6/v_1 = v_5/v_2$ может быть преобразован.

Действительно,

$$\varepsilon_v = \frac{v_5}{v_4} \frac{v_4}{v_1} = \left(\frac{p_4}{p_5}\right)^{1/k} \frac{v_4}{v_2} \frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{p_4}{p_2} \frac{p_2}{p_5}\right)^{1/k} \frac{v_4}{v_2} \frac{v_2}{v_1}.$$

Так как

$$p_4/p_2 = \lambda = 1;\ p_2/p_5 = p_2/p_1 = (v_1/v_2)^k = \varepsilon^k;\ v_4/v_2 = \rho_v;\ v_2/v_1 = 1/\varepsilon,$$

то $\varepsilon_v = \rho_v$. Таким образом, для рассматриваемого цикла термический КПД определяется формулой (689).

При рассмотрении термодинамических циклов газовых турбин часто вместо степени сжатия ε пользуются параметром $\omega = p_2/p_1$,

показывающим увеличение давление воздуха при сжатии в компрессоре. Так как $\omega = \varepsilon$, то $\eta_t = 1 - \frac{1}{\omega^{\frac{k-1}{k}}}$. Следовательно, термический КПД цикла газотурбинной установки с изобарным подводом теплоты при равных значениях ε и k совпадает с термическим КПД цикла двигателей внутреннего сгорания с изохорным подводом теплоты.

Формула (689) показывает, что термический КПД рассматриваемого цикла зависит от работы компрессора, сжимаемого воздуха и при-

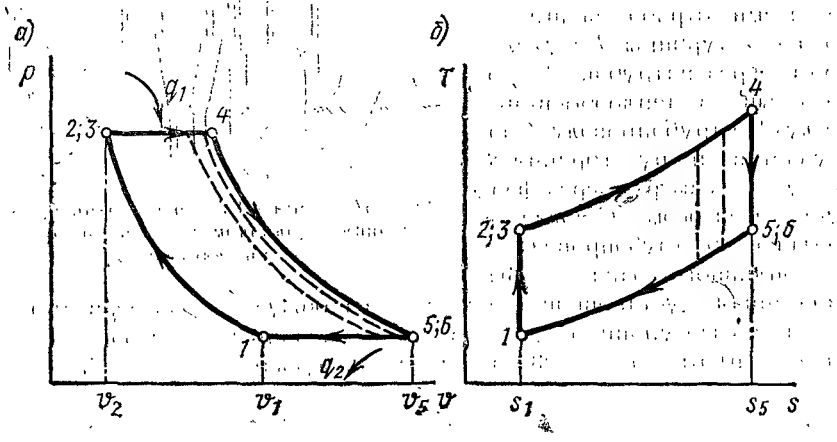

Рис. 106. Термодинамический цикл ГТУ с подводом теплоты при постоянном давлении:

а — на *vp*-диаграмме; *б* — на *sT*-диаграмме

роды рабочего тела (показателя адиабаты k). Чем выше показатель адиабаты k и чем больше сжимается воздух компрессором, чем выше ε (или ω), тем выше η_t (см. рис. 99).

Термический КПД цикла можно также определить на sT-диаграмме в виде отношения пл. *1245* к площади под процессом *2-4* (рис. 106, *б*).

При изменении нагрузки газотурбинной установки, т. е. при изменении количества подведенной теплоты к рабочему телу (например, при уменьшении количества подведенной теплоты), процесс расширения нового цикла показан пунктирными кривыми (на рис. 106, *а*, *б*), степень сжатия и показатель адиабаты не изменяются, что свидетельствует о том, что при изменении нагрузки термический КПД цикла не изменяется.

В соответствии с формулой (685) при $\lambda_p = \lambda = 1$ и $\varepsilon_v = \rho_v$ удельная работа рассматриваемого цикла может быть подсчитана по формуле

$$l_ц = \frac{p_2 v_2}{k-1} (\rho_v - 1) k \eta_t, \qquad (691)$$

где η_t определяется формулой (689).

Газ, прошедший через рабочие органы турбины и отведенный в окружающую среду, имеет более высокую температуру, чем воздух, поступающий в камеру сгорания после сжатия в компрессоре. Это дает

возможность усовершенствовать работу установки путем использования теплоты уходящих газов для предварительного подогрева воздуха перед подачей его в камеру сгорания. Процесс этот называется регенерацией. В схеме газотурбинной установки с регенерацией (рис. 107) воздух, сжатый в компрессоре *1*, подается в теплообменник *10*, где подогревается газами, отработавшими на лопатках турбины *9* и уходящими через патрубок *11*. Подогретый в теплообменнике воздух по трубопроводу *7* поступает в камеру сгорания *8*. В эту же камеру через форсунку *6* насосом *4* подается топливо по трубопроводу *5* из топливного бака *2*. Выработанная установкой энергия используется потребителем *3*.

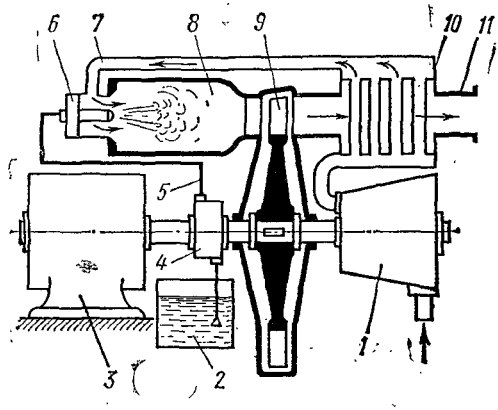

Рис. 107. Схема ГТУ с регенерацией, имеющей цикл с подводом теплоты при постоянном давлении

Цикл газотурбинной установки с регенерацией и с изобарным подводом теплоты (рис. 108) состоит из следующих термодинамических

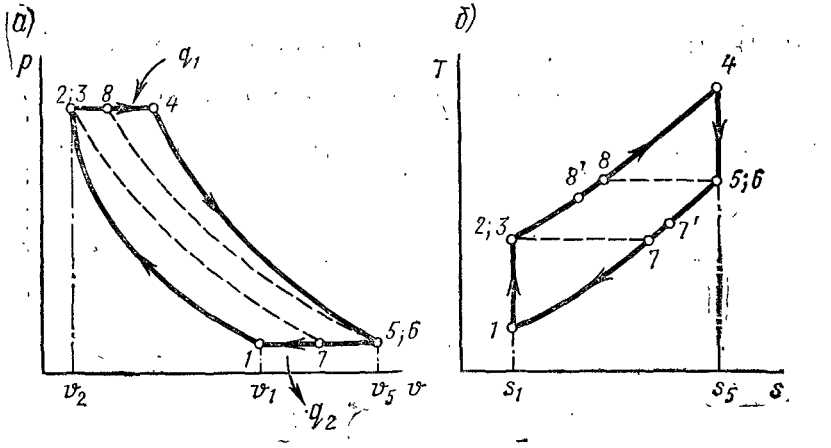

Рис. 108. Термодинамический цикл ГТУ с регенерацией и с изобарным подводом теплоты

процессов: в компрессоре воздух сжимается адиабатно (процесс *1-2*), после чего поступает в теплообменник, где подогревается уходящими газами при постоянном давлении (изобара *2-8*). Подогретый воздух подается в камеру сгорания; подогрев рабочего тела продолжается при постоянном давлении за счет теплоты q_1, поступившей от горячего источника теплоты, т. е. за счет теплоты, выделившейся при сгорании

топлива (изобара *8-4*). Затем газ расширяется адиабатно в газовой турбине (процесс *4-5*), попадает в теплообменник и отдает теплоту воздуху при постоянном давлении в изобарном процессе *5—7*. Дальнейшее изобарное охлаждение *7-1* происходит вне установки за счет передачи теплоты окружающей среде (рис. 108, *а*).

При полной регенерации теплоты $T_2 = T_7$ и $T_5 = T_8$ (пунктирными линиями на рис. 108 показаны изотермы), поэтому $T_5 - T_7 = T_8 - T_2$. Удельная теплота, подведенная при наличии регенерации к рабочему телу в камере сгорания, равна $q_1 = c_p (T_4 - T_8)$, отданная холодному источнику теплоты, $q_2 = c_p (T_7 - T_1)$, поэтому термический КПД цикла с полной регенерацией

$$\eta_t = 1 - (T_7 - T_1)/(T_4 - T_8) = 1 - (T_2 - T_1)/(T_4 - T_5). \quad (692)$$

Так как

$T_2 = T_1\varepsilon^{k-1}$; $T_4 = T_1\rho_v\varepsilon^{k-1}$; $T_5 = T_1\rho_v$, то формула (692) получает вид $\eta_t = 1 - 1/\rho_v$.

В рассматриваемом цикле $\rho_v = (T_5/T_1)$, поэтому $\eta_t = 1 - T_1/T_5$.

Следовательно, чем выше T_5 и чем ниже T_1, тем выше термический КПД цикла с изобарным подводом теплоты и с полной регенерацией. Однако действительные теплообменники имеют конечные размеры. Поэтому теплообмен с полной регенерацией теплоты осуществляться не может: воздух в теплообменнике нагревается лишь до температуры T'_8, а газ в том же теплообменнике охлаждается до температуры $T'_7 > T_7$. Это свидетельствует о том, что в действительности регенерация не может быть полной. Ее степень приближения к полной регенерации оценивается степенью регенерации

$$\sigma_p = (T'_8 - T_2)/(T_8 - T_2). \quad (693)$$

При полной регенерации $\sigma_p = 1$.

Степень регенерации может быть учтена при выводе формулы термического КПД цикла с регенерацией. Действительно, при наличии неполной регенерации $q_1 = c_p (T_4 - T'_8)$, или $q_1 = c_p (T_4 - T_2 + T_2 - T'_8)$. С учетом формулы (693) $q_1 = c_p [T_4 - T_2 - \sigma_p (T_8 - T_2)]$. Аналогично, $q_2 = c_p [T_5 - T_1 - \sigma_p (T_8 - T_2)]$.

Следовательно, $\eta_t = 1 - [T_5 - T_1 - \sigma_p (T_8 - T_2)]/[T_4 - T_2 - \sigma_p (T_8 - T_2)]$.

Полученная формула показывает, что при понижении температуры (в конце адиабатного сжатия) эффективность применения регенерации увеличивается. Об этом свидетельствует и сам цикл, изображенный на *sT*-диаграмме (рис. 108, *б*). Действительно, чем ниже T_2, тем больше участок изобары *2-8*, на котором может осуществляться процесс регенерации.

Термический КПД газотурбинной установки можно также повысить, введя ступенчатый подогрев рабочего тела и ступенчатое сжатие воздуха в компрессоре с охлаждением его между ступенями. Схема такой газотурбинной установки, имеющей также регенерацию, показана на рис. 109. Как видно из схемы, установка имеет один промежуточ-

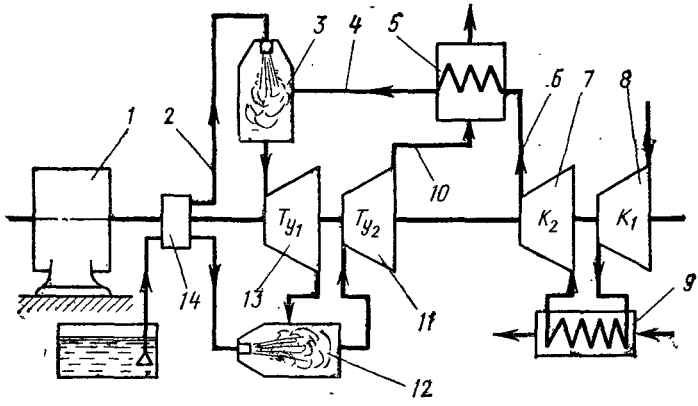

Рис. 109. Схема ГТУ со ступенчатым сгоранием, ступенчатым сжатием в компрессоре и с регенерацией (подвод теплоты при постоянном давлении)

ный подогрев рабочего тела и одно промежуточное охлаждение сжимаемого воздуха.

Термодинамический цикл установки показан на рис. 110, *а*, *б*. Воздух, всасываемый из атмосферы, сжимается адиабатно (*1-1'*) в первой ступени компрессора *8* (см. рис. 109). Затем он подается в теплообменник-холодильник *9*, где охлаждается при постоянном давлении (*1' -1"*) до первоначальной температуры. После теплообменника *9* сжатие воздуха продолжается по адиабате *1"-2* во второй ступени компрессора *7*. Сжатый таким образом воздух по воздухопроводу *6* поступает в теплообменник-регенератор *5*, где подогревается по изобаре *2-8*. Подогретый в регенераторе воздух через воздухопровод *4* попадает

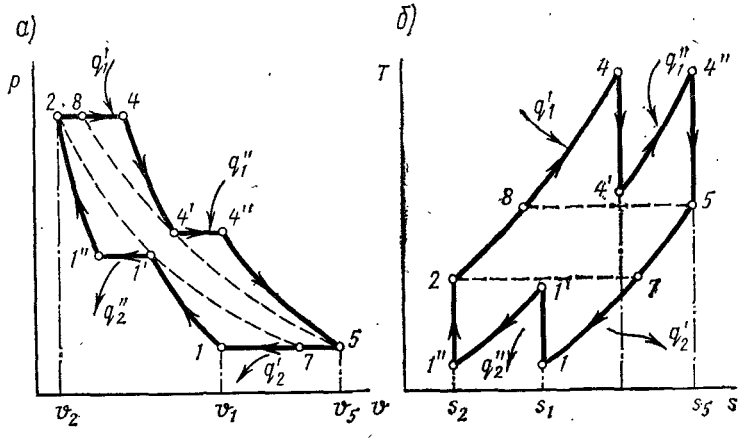

Рис. 110. Термодинамический цикл ГТУ с регенерацией, промежуточным охлаждением сжимаемого воздуха, промежуточным подогревом рабочего тела, с подводом теплоты при постоянном давлении:

а — на *vp*-диаграмме; *б* — на *sT*-диаграмме

в камеру сгорания *3*, в которой подогревается дополнительно за счет подвода теплоты q_1' (по изобаре *8-4*) от горячего источника теплоты (за счет сгорания топлива, поданного насосом *14* по трубопроводу *2*). Рабочее тело с параметрами точки *4* подается в первую ступень газовой турбины *13*, где происходит адиабатный процесс расширения *4-4'*. Отработавшее в первой ступени рабочее тело вновь подается в камеру сгорания *12* и по изобаре *4'-4"* подогревается до температуры в точке *4* за счет подвода теплоты q_1''. Подогретое таким образом рабочее тело поступает во вторую ступень газовой турбины *11*, где расширяется по адиабате *4"-5*. Отработавшее в турбине рабочее тело по выхлопному трубопроводу *10* поступает в теплообменник-регенератор *5*, там оно отдает теплоту проходящему по змеевику воздуху по изобарному процессу *5-7*. После этого рабочее тело выпускается в атмосферу и охлаждается по изобаре *7-1*. Выработанная установкой энергия используется потребителем *1*.

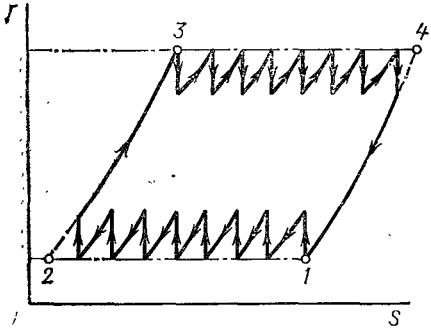

Рис. 111. Термодинамический цикл ГТУ с большим количеством промежуточных ступеней подогрева и охлаждения рабочего тела и с подводом теплоты при постоянном давлении

Чем больше промежуточных ступеней подогрева и охлаждения, тем выше термический КПД цикла. Действительно, если представить, что в цикле, показанном на рис. 111, в процессе *2-3* теплота подводится к рабочему телу только за счет охлаждения рабочего тела в процессе *4-1*, то в силу эквидистантности этих процессов эти теплоты не должны учитываться при определении термического КПД цикла. Если приближенно оценить теплоту, подведенную к рабочему телу в совокупном процессе *3-4*, в виде произведения $q_1 = T_3\Delta s_{34}$ и теплоту, отданную холодному источнику теплоты в процессе *1-2*, в виде произведения $q_2 = T_1\Delta s_{12}$, то $\eta_t = 1 - q_2/q_1 = 1 - T_1\,\Delta s_{12}/T_3\Delta s_{34}$. Так как процессы *2-3* и *4-1* эквидистантны, то $\Delta s_{12} = \Delta s_{34}$, поэтому $\eta_t = 1 - T_1/T_3$, т. е. термический КПД такого цикла оказывается равным КПД цикла Карно. Однако сказанное справедливо лишь применительно к циклу с большим количеством промежуточных ступеней подогрева и охлаждения.

Надо иметь в виду при этом, что по мере увеличения количества промежуточных ступеней интенсивность увеличения термического КПД цикла понижается при одновременном увеличении стоимости такой установки. В связи с этим количество промежуточных ступеней подобных газотурбинных установок выбирается на основе экономического анализа, учитывающего как термодинамические, так и конструктивные факторы.

Схема газотурбинной установки, имеющей цикл с изохорным подводом теплоты, показана на рис. 105, *б*. На рис. 112, *а*, *б* дан сам цикл в *vp*- и *sT*-диаграммах.

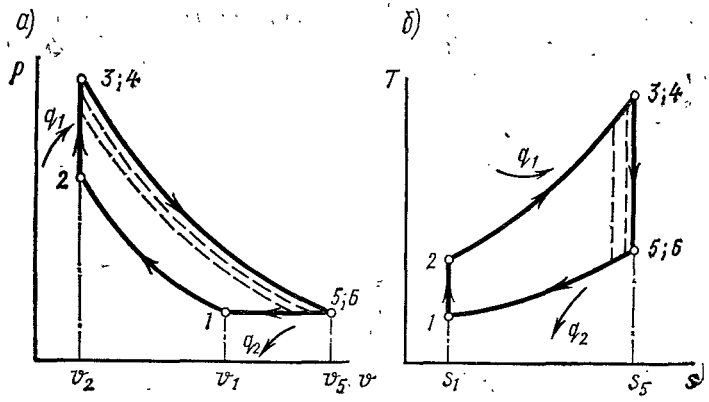

Рис. 112. Термодинамический цикл газотурбинной установки (ГТУ) и пульсирующего воздушно-реактивного двигателя с изохорным подводом теплоты:

а — на *vp*-диаграмме; *б* — на *sT*-диаграмме

Сравнение циклов, изображенных на рис. 94 и 112, показывает, что в рассматриваемом цикле $\lambda_p = 1$ и $\rho_v = 1$. Так как в этом случае, кроме того,

$$\varepsilon_v = \frac{v_5}{v_1} = \frac{v_5}{v_4}\,\frac{v_4}{v_1} = \left(\frac{p_4}{p_5}\right)^{1/k}\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{p_4}{p_2}\,\frac{p_2}{p_5}\right)^{1/k}\frac{v_2}{v_1} = \lambda^{1/k},$$

то формула (683) получает вид

$$\eta_t = 1 - \frac{k}{\varepsilon^{k-1}}\,\frac{\lambda^{1/k}-1}{\lambda-1}. \qquad (694)$$

Эта формула показывает, что с увеличением степени повышения давления λ и степени сжатия ε термический КПД цикла газотурбинной установки с изохорным подводом теплоты увеличивается. Зависимость $\eta_t = f(\lambda, \varepsilon)$ при $k = \text{const}$ ($k = 1{,}4$) показана на рис. 113.

Термический КПД цикла можно определить, если воспользоваться изображением цикла на *sT*-диаграмме в виде отношения площади цикла *1-2-3-5-1* к площади под процессом *2-3* (рис. 112, *б*).

Формула (685) дает возможность определить работу рассматриваемого цикла. При $\lambda_p = 1$; $\rho_v = 1$ и $\varepsilon_v = \lambda^{1/k}$

$$l_ц = p_2 v_2 \frac{\lambda-1}{k-1}\,\eta_t, \qquad (695)$$

где η_t определяется выражением (694).

Таким образом, зная параметры цикла, показатель адиабаты, а также давление и удельный объем рабочего

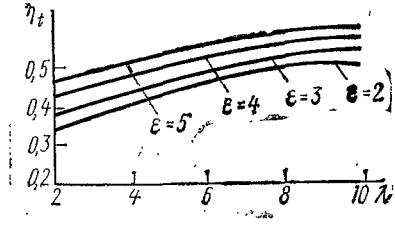

Рис. 113. Зависимость термического КПД цикла ГТУ с изохорным подводом теплоты от степени повышения давления и степени сжатия ε при $k = \text{const}$ (1,4)

тела в конце процесса сжатия, можно подсчитать термический КПД (694) и работу цикла.

В газотурбинных установках, имеющих цикл с изохорным подводом теплоты, также используется регенерация. Термодинамический цикл такой установки на vp-диаграмме показан на рис. 114, *а*. Этот же цикл на sT-диаграмме дан на рис. 114, *б*.

Процесс регенерации *2-8* в этом цикле, так же как и в цикле с изобарным подводом теплоты, осуществляется по изобарному процессу, что связано со стремлением не усложнять конструкцию теплообменника-регенератора. В связи с этим воздух, сжатый адиабатно в компрессоре (*1-2*), а затем подогреваемый при $p = \text{const}$ (*2-8*) в теплообмен-

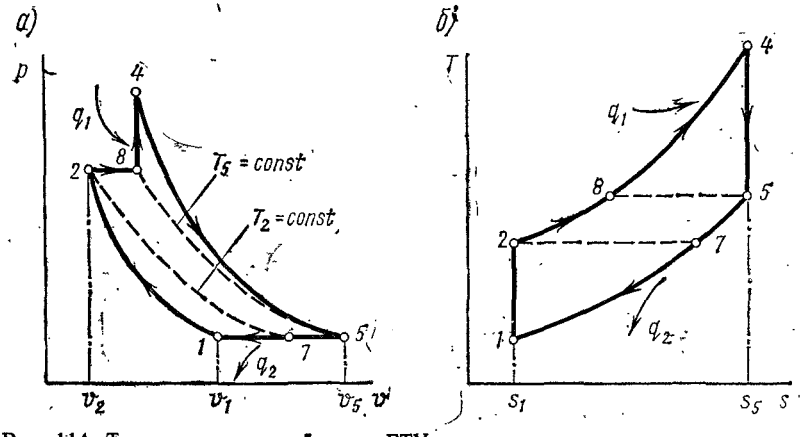

Рис. 114. Термодинамический цикл ГТУ с изохорным подводом теплоты и регенерацией:
а — на vp-диаграмме; *б* — на sT-диаграмме

нике-регенераторе, с параметрами точки *8* поступает в камеру сгорания. За счет сгорания топлива к рабочему телу в изохорном процессе *8-4* подводится теплота q_1, после чего в газовой турбине происходит адиабатное расширение (*4-5*) до давления окружающей среды p_5. Перед выбросом в окружающую среду отработавший газ проходит теплообменник-регенератор, где, отдавая теплоту сжатому воздуху, охлаждается при $p = \text{const}$ (*5-7*). Дальнейшее охлаждение (*7-1*) отработавших газов происходит в окружающей среде.

Термический КПД цикла с изохорным подводом теплоты и с полной регенерацией можно определить по формуле $\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - k \times \times \frac{T_2 - T_1}{T_4 - T_5}$. Для того чтобы эту формулу записать через параметры цикла, необходимо кроме уже известных параметров λ и ε ввести параметр $\gamma_T = T_8/T_2$, который можно назвать **степенью подогрева** регенерацией. При полной регенерации $\gamma_T = T_5/T_2$.

Так как $T_2 = T_1\varepsilon^{k-1}$; $T_4 = T_1\lambda\gamma_T\varepsilon^{k-1}$ и $T_5 = T_1\gamma_T\lambda^{1/k}$, то

$$\eta_t = 1 - \frac{k}{\gamma_T\lambda^{1/k}}\,\frac{\varepsilon^{k-1} - 1}{\lambda^{(k-1)/k}\varepsilon^{k-1} - 1}. \qquad (696)$$

В действительности процесса полной регенерации получить не удается, поэтому практически осуществляемые циклы с подводом теплоты при $v = \text{const}$ и с регенерацией имеют термические КПД, меньшие, чем подсчитанные по формуле (696).

§ 117. Циклы реактивных двигателей

Реактивные двигатели подразделяются на две группы. К первой группе относятся двигатели, в которых в качестве окислителя используется кислород атмосферного воздуха. Поэтому такие двигатели, называемые воздушно-реактивными, используются в авиации.

Воздушно-реактивные двигатели, в свою очередь, подразделяются на компрессорные (турбореактивные) и бескомпрессорные (прямоточные и пульсирующие).

Ко второй группе относятся все реактивные двигатели, для работы которых необходим окислитель, находящийся на борту летательного аппарата. Такие двигатели, не связанные в работе с атмосферой, устанавливаются в основном на ракетах и поэтому получили название ракетных.

Ракетные двигатели подразделяются на *жидкостные* двигатели, *двигатели твердого топлива* и некоторые другие.

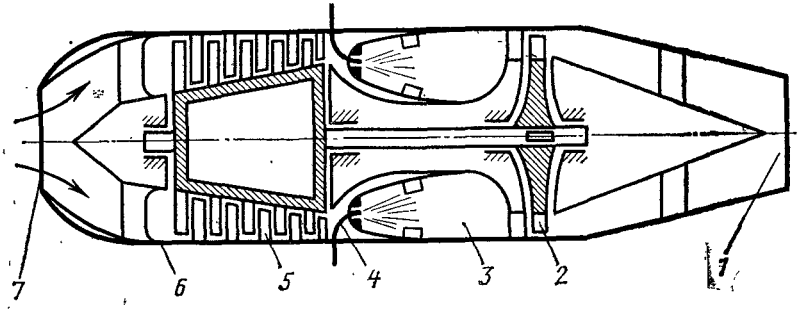

Рис. 115. Схема турбореактивного двигателя с осевым компрессором

Основным показателем работы реактивных двигателей является тяга—усилие, используемое для перемещения летательного аппарата. Тяга является силой реакции струи газообразных продуктов сгорания, получивших ускорение в сопловом аппарате двигателя и вытекающих в окружающую среду.

В корпусе *6* турбореактивного двигателя (рис. 115) в подшипниках укреплен ротор, передняя часть которого является турбокомпрессором *5*. На другом конце ротора укреплено рабочее колесо *2* газовой турбины, предназначенной для вращения компрессора. Воздух, поступивший в двигатель через диффузор *7*, сжимается компрессором *5* и подается в камеры сгорания *3*. В эти же камеры по трубкам *4* поступает топливо, при сгорании которого образуются газообразные продукты, являющиеся рабочим телом.

Основная работа совершается газом в сопле *1*. Термодинамические процессы, составляющие цикл турбореактивного двигателя, осуществляются в нескольких элементах двигателя.

В двигателях с дозвуковыми скоростями полета первоначальное адиабатное сжатие воздуха (процесс *1-1'* на рис. 116) происходит в диффузоре *7* (см. рис. 115) вследствие набегающего потока воздуха. Затем адиабатное сжатие продолжается в компрессоре (*1'-2*). Сжатый до давления p_2 воздух подается в камеры сгорания, где при постоянном давлении к нему подводится теплота q_1. Из камер сгорания газ — рабочее тело попадает на лопатки газовой турбины, где частично расширяется (*4-4'*) без теплообмена с внешней средой. При этом турбина совер-

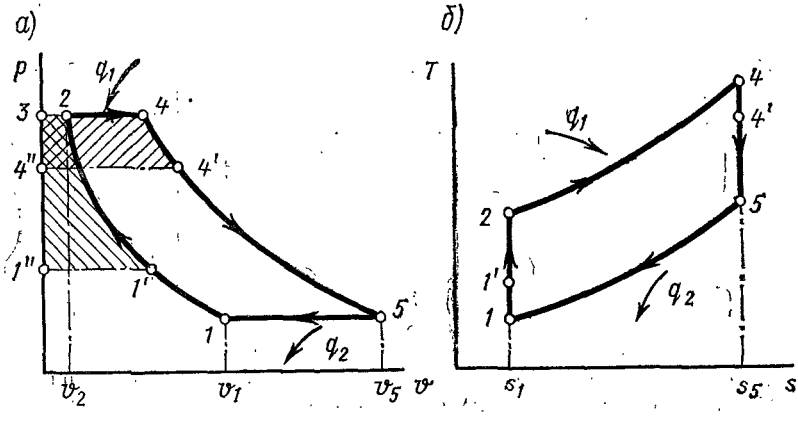

Рис. 116. Термодинамический цикл турбореактивного двигателя:
а — на *vp*-диаграмме; *б* — на *sT*-диаграмме

шает положительную работу (пл. *344'4''* на рис. 116, *а*), расходуемую компрессором на сжатие свежего воздуха (пл. *1'' 1'23*). Дальнейшее расширение газов (*4'-5*) происходит в реактивном сопле адиабатно до давления окружающей среды (точка *5*). Покинувшие двигатель горячие выхлопные газы затем охлаждаются при давлении окружающей среды, отдавая ей теплоту q_2.

Сравнение термодинамических циклов, показанных на рис. 106 и 116, *а*, *б*, свидетельствует об их полном совпадении, поэтому термический КПД цикла турбореактивного двигателя определяется формулой (689), а удельная работа цикла — формулой (691).

По мере увеличения скорости полета летательного аппарата предварительное поджатие воздуха увеличивается настолько, что при определенной скорости полета необходимость в компрессоре, а следовательно, и в турбине отпадает.

Подобные двигатели, относящиеся к числу бескомпрессорных воздушно-реактивных двигателей, подразделяются на прямоточные и пульсирующие. Схема прямоточного двигателя показана на рис. 117. При большой скорости поступательного движения двигателя воздух, попадая в диффузор *1*, тормозится обтекателем *2* — динамический на-

пор превращается в статическое давление (кривая *10*). Сжатый таким образом воздух проходит через турбулизирующие решетки *3* и *4* и в камере сгорания *6* вместе с топливом, поданным форсунками *5*, образует горючую смесь. Газы, образующиеся в результате сгорания этой смеси, через стабилизатор *7* попадают в сопло *8*. При движении в сопле газы расширяются и получают большую скорость истечения (график изменения скорости движения воздуха в зависимости от сечения двигателя показан кривой *9*). Тяга двигателя, как и в предыдущем случае, создается в виде прямой реакции вытекающей струи.

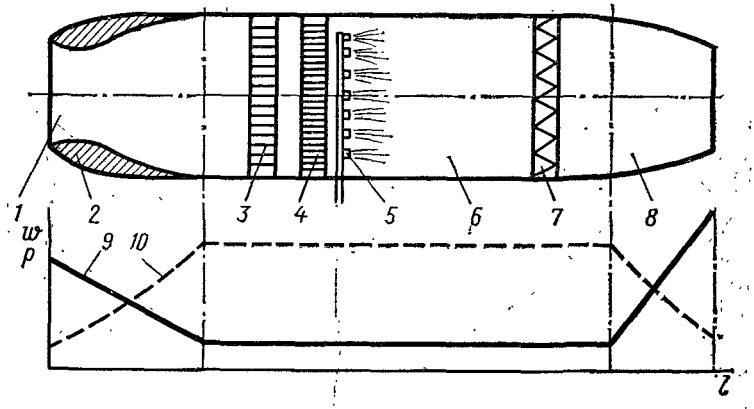

Рис. 117. Схема прямоточного воздушно-реактивного двигателя (при дозвуковых скоростях полета) и зависимости $p=f(l)$ и $w=f(l)$

Двигатель, показанный на рис. 117, предназначен для полета с дозвуковыми скоростями. При работе на скоростях, бо́льших скорости звука, необходимо специально приспособить форму диффузора и сопла для получения потоков рабочего тела со сверхзвуковыми скоростями.

При сверхзвуковых скоростях полета воздух попадает во входной канал двигателя со сверхкритической скоростью. Для снижения скорости движения воздуха до критической сечение воздушного канала и передней части делают суживающимся и лишь затем расширяющимся (рис. 118). Такая форма канала дает возможность плавно снижать скорость воздуха и повышать его давление до уровня, необходимого для сжигания определенных доз топлива в камере сгорания (см. кривые *3* и *4*).

Таким образом, в прямоточных воздушно-реактивных двигателях сжатие воздуха происходит либо полностью в диффузоре *1* (в двигателях с дозвуковой скоростью входа воздуха, см. рис. 117), либо последовательно во входном конфузоре и диффузоре (в двигателях со сверхзвуковой скоростью воздуха, рис. 118).

В идеальном цикле это сжатие (процесс *1-2* на рис. 116, *а*, *б*) принимается адиабатным. Подвод теплоты q_1 происходит в камере сгорания при постоянном давлении (процесс *2-4*), после чего в реактивном сопле осуществляется адиабатное расширение (*4-5*) до давления окружающей среды. Изобара *5-1* является процессом отдачи теплоты от

рабочего тела окружающей среде. Следовательно, цикл прямоточного воздушно-реактивного двигателя по форме совпадает с циклом турбореактивного двигателя. Поэтому термический КПД и работа цикла определяются по формулам (689) и (691).

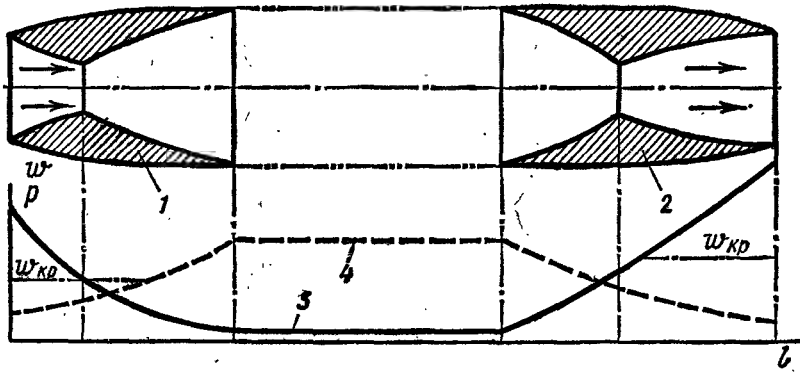

Рис. 118. Схема прямоточного воздушно-реактивного двигателя для сверхзвуковых скоростей полета и зависимости $P=f(l)$ и $w=f(l)$:

1 — диффузор; *2* — сопло; *3* — график изменения скорости в зависимости от сечения двигателя; *4* — график изменения давления воздуха в зависимости от площади сечения двигателя

Изменение нагрузки (изменение q_1) не влияет на значение термического КПД, но соответственно изменяет работу цикла.

В бескомпрессорном пульсирующем воздушно-реактивном двигателе, схема которого показана на рис. 119, камера сгорания *6* отделена от диффузора *1* с обтекателем *2* решеткой *3* с клапанами (на схеме спра-

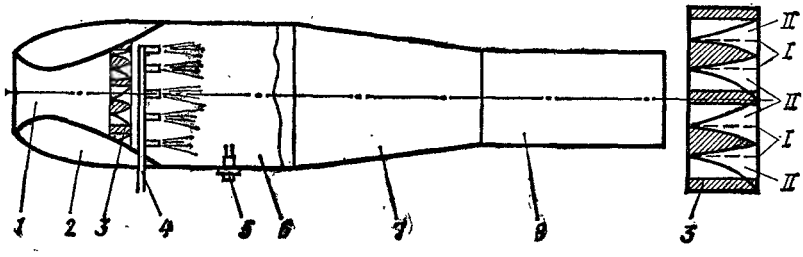

Рис. 119. Схема пульсирующего воздушно-реактивного двигателя:

I — клапаны открыты; *II* — клапаны закрыты

ва пунктиром показаны клапаны в открытом состоянии, обеспечивающем поступление воздуха в камеру сгорания из диффузора). Воздух, сжатый в диффузоре, открывает клапаны в решетке *3* и заполняет камеру сгорания *6*. В этот же объем впрыскивается форсунками *4* топливо, которое, смешиваясь с воздухом, создает рабочую смесь. Зажигание рабочей смеси осуществляется электрической свечой зажигания *5*. При воспламенении рабочей смеси давление в камере сгорания подни-

мается и клапаны решетки *3*, закрывая проход, изолируют объем камеры сгорания от диффузора.

Конфузор *7* и выхлопная труба *8* подобраны таким образом, что при сгорании в камере сгорания рабочей смеси объемы их заполнены газами, образовавшимися при сгорании предыдущей порции топлива. Таким образом, сгорание рабочей смеси осуществляется в изолированном объеме. Расширение газов — продуктов сгорания происходит при движении в конфузоре и выхлопной трубе. Это приводит к увеличению скорости истечения и образованию тяги двигателя. Газ, движущийся в выхлопной трубе, обладает определенной инерцией, которая способствует образованию в камере сгорания в конце процесса расширения некоторого разрежения, обеспечивающего открытие клапанов

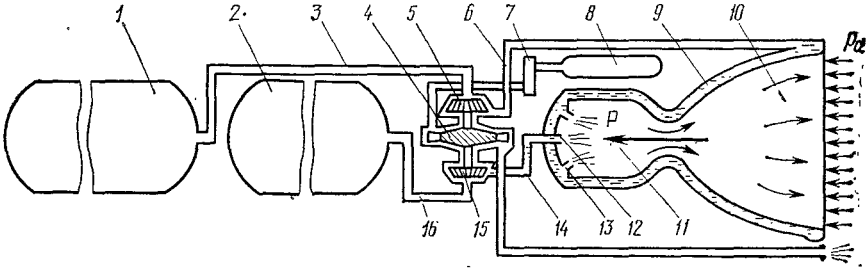

Рис. 120. Схема жидкостного ракетного двигателя

решетки *3* и заполнение объема камеры сгорания свежим воздухом. Следовательно, пульсирующие воздушно-реактивные двигатели работают циклично, чем отличаются от остальных типов реактивных двигателей. Частота циклов достигает нескольких тысяч в минуту.

В идеальном цикле (рис. 112, *а*, *б*) пульсирующего воздушно-реактивного двигателя процесс подвода теплоты принимается изохорным (*2-4*). Затем газ расширяется в конфузоре и выхлопной трубе адиабатно до давления окружающей среды (*4-5*), после чего происходит изобарный процесс охлаждения — отдача теплоты от рабочего тела окружающей среде (*5-1*).

Термический КПД цикла пульсирующего воздушно-реактивного двигателя определяется по формуле (694), а удельная работа цикла — по формуле (695), поэтому увеличение нагрузки двигателя (увеличение q_1) приводит к увеличению как термического КПД, так и работы цикла.

В схеме жидкостного ракетного двигателя (рис. 120) основной частью двигателя является камера сгорания *11* с соплом *10* и охлаждающей рубашкой *9*. В камеру сгорания специальными насосами *5* и *15* подаются жидкое горючее из бака *2* по трубопроводам *16* и *14* через форсунку *12* и жидкий окислитель из бака *1* по трубопроводам *3* и *6* через форсунки *13*. Эти два вещества являются двумя компонентами жидкого ракетного топлива. Бак *8* предназначен для рабочего тела турбины, которое, проходя через реактор *7*, приводит турбину *4* в движение.

Объем жидкого топлива пренебрежимо мал по сравнению с объемом продуктов сгорания. Кроме того, топливо, являясь жидкостью, практически не сжимается в интервале давлений от p_1 до p_2. С учетом отмеченных обстоятельств при описании идеального термодинамического цикла жидкостного ракетного двигателя объемом подаваемого в камеру сгорания топлива, так же как и работой сжатия (при нулевом объеме), пренебрегают. В связи с этим процесс *1-2* сжатия и подачи жидкого топлива в камеру сгорания в идеальном цикле, принимаемый изохорным, совпадает с осью ординат (*1—2* на рис. 121, *а*).

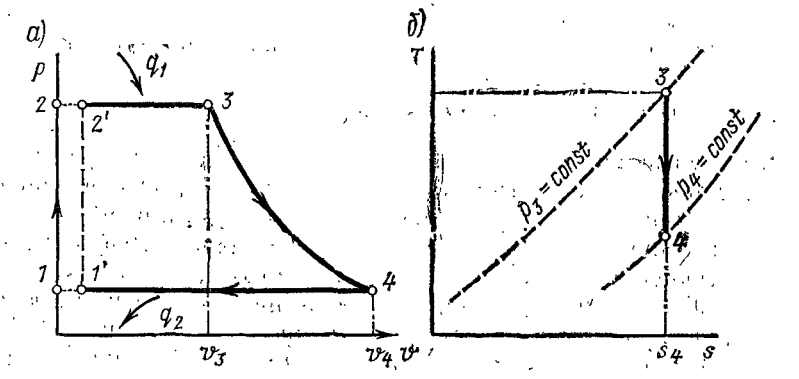

Рис. 121. Термодинамический цикл жидкостного ракетного двигателя:

а — на *vp*-диаграмме; *б* — на *sT*-диаграмме

В камере сгорания топливо сгорает при постоянном давлении (*2-3*) и рабочее тело получает теплоту q_1. Образовавшиеся газообразные продукты сгорания затем при движении по соплу расширяются по адиабате *3-4* (рис. 121, *а*, *б*).

При работе ракетного двигателя на так называемом расчетном режиме давление газов на срезе сопла оказывается равным (в точке *4*) давлению окружающей среды. Поэтому отдача теплоты окружающей среде (холодному источнику теплоты) происходит при давлении $p_4 = \text{const}$ (*4-1*).

Для определения термического КПД цикла следует определить удельную подведенную теплоту q_1 рабочего тела и удельную работу цикла $l_ц$. Полезная внешняя удельная работа цикла $l_ц = i_3 - i_4$. Если же при определении работы цикла учитываются затраты на сжатие топлива (*1'-2'*), то $l_ц = (i_3 - i_4) - (i_{2'} - i_{1'})$. Удельная теплота, подводимая к рабочему телу, $q_1 = i_3 - i_2$. Подстановка $l_ц$ и q_1 в формулу (58) приводит последнюю к виду $\eta_t = (i_3 - i_4)/(i_3 - i_2)$. Процесс адиабатного расширения *3-4* цикла на рис. 121, *а* является одновременно и процессом адиабатного истечения рабочего тела из камеры сгорания *11* (см. рис. 120) в окружающую среду через сопло *10*. Следовательно, площадь цикла на рис. 121, *а* определяет не только удельную работу цикла $l_ц$, но и располагаемую удельную работу l_0, т. е. в рассматриваемом случае $l_ц = l_0$. В соответствии с полученным равенст-

вом и формулой (57) $l_ц = w^2/2$ (где w — скорость истечения рабочего тела из сопла).

Полученное выражение дает возможность выражение (58) представить в виде $\eta_t = w^2/(2q_1)$.

В ракетных двигателях твердого топлива шашки с топливом находятся непосредственно в камере сгорания. Горючее и окислитель, содержащиеся в твердом топливе, до воспламенения не вступают в реакцию между собой. При воспламенении твердого топлива (при запуске двигателя) образуются газы — продукты сгорания, которые через сопло покидают двигатель с большой скоростью и создают реактивную тягу.

В качестве идеального цикла такого двигателя, как и в предыдущем случае, может быть принят цикл, показанный на рис. 121, *а*.

§ 118. Тяга реактивного двигателя

Реактивный двигатель предназначен для создания движущей силы, используемой для перемещения в пространстве летательного аппарата (самолета или ракеты). Эта движущая сила называется силой тяги или просто тягой P. Тяга P представляет собой осевую равнодействующую сил давления, распределенных по всей поверхности ракеты [20]. Неуравновешенная сила давления газа, действующая на внутреннюю поверхность камеры сгорания *11* (см. рис. 120), дает составляющую P_1. Если учесть силу давления на срезе сопла площадью f_c, равную $f_c(p_a - p)$, то результирующая сила определится в виде разности $P_1 - f_c(p_a - p)$ (здесь p_a — давление в газовом потоке на срезе сопла и p — давление окружающей среды). Импульс этой силы за время $dt_{вр}$ равен изменению количества движения газа dG, ушедшего за это время из двигателя со скоростью w, т. е.

$$[P - f_c(p_a - p)]\, dt_{вр} = -\, dGw,$$

откуда

$$P = -(dG/dt_{вр})\, w + f_c(p_a - p).$$

Производная $dG/dt_{вр}$ представляет собой расход газа M. Для реактивных двигателей $dG/dt_{вр} < 0$, поэтому $-(dG/dt_{вр})\, w = Mw$. Следовательно,

$$P = Mw + f_c(p_a - p).$$

Внешнее давление окружающей среды зависит от высоты полета h летательного аппарата. В этом случае $p = p_h$. При полете за пределами атмосферы $p_h = 0$.

Иногда при определении тяги двигательной установки за пределами атмосферы используется понятие эффективной скорости истечения w_e, определяемой соотношением $w_e = w + f_c p_a/M$. В этом случае $P = w_e$. Действительная скорость истечения w от расхода газа не зависит, а давление p_a в потоке газа на срезе сопла пропорционально M. В связи с этим значение w_e практически не зависит от M. Обычно $w_e > w$ на 10—15%.

§ 119. Сравнительный анализ циклов тепловых двигателей

Эталонным циклом для всех тепловых двигателей является цикл Карно, имеющий тот же температурный перепад, что и сравниваемый с ним цикл. Так как термический КПД цикла Карно, определяемый выражением (68), является наибольшим при выбранных T_2 и T_1, то качество любого другого цикла, протекающего в этом же интервале температур, будет тем большим, чем ближе значение термического КПД исследуемого цикла к термическому КПД цикла Карно.

Вместе с тем во многих случаях возникает необходимость сравнивать различные циклы между собой (а не с циклом Карно). Для того чтобы произвести это сравнение, необходимо выбрать условия, при которых производится это сравнение. Такими условиями могут быть равенства количеств подведенных теплот, степеней сжатия, степеней повышения давления и т. п. Циклы в этом случае изображаются в sT-диаграмме и проводится сравнение их площадей.

Другим методом анализа является нахождение для исследуемых циклов эквивалентных циклов Карно и последующее сравнение между собой этих эквивалентных циклов. Этот метод анализа является более определенным, поэтому целесообразно рассмотреть его несколько подробнее [15].

Как известно, термический КПД любого цикла тепловой машины определяется выражением (58). Если T_2 — текущая температура процессов, в которых отводится теплота, а T_1 — текущая температура процессов, в которых подводится теплота, то

$$q_2 = \int T_2 \mathrm{d}s \text{ и } q_1 = \int T_1 \mathrm{d}s.$$

Каждый цикл тепловой машины протекает в определенном интервале изменения удельной энтропии Δs, поэтому всегда можно определить некоторые изотермные процессы подвода и отвода теплоты, протекающие в этом интервале так, что удельные количества теплоты, подведенной и отведенной в этих изотермных процессах, равнялись бы соответственно q_1 и q_2 анализируемого цикла. В этом случае

$$q_2 = T_{2\text{ср}}\ \Delta s \text{ и } q_1 = T_{1\text{ср}}\Delta s, \tag{697}$$

откуда

$$T_{2\text{ср}} = \int T_2\ \mathrm{d}s/\Delta s \text{ и } T_{1\text{ср}} = \int T_1\ \mathrm{d}s/\Delta s. \tag{698}$$

Подставив выражение (697) в формулу (58), получим

$$\eta_t = 1 - T_{2\text{ср}}/T_{1\text{ср}}. \tag{699}$$

Сравнение формулы (699) с формулой (68) показывает их идентичность. Следовательно, формула (698) определяет термический КПД некоторого эквивалентного цикла Карно, равный термическому КПД исследуемого цикла. Таким образом, любой цикл тепловой машины может быть заменен эквивалентным циклом Карно с температурами $T_{2\text{ср}}$ и $T_{1\text{ср}}$, называемыми **среднепланиметрическими**. Последнее объясняется тем, что при наличии sT-диаграммы эти температуры могут быть определены планиметрированием площадей заштри-

хованных треугольников (рис. 122). Средняя температура процесса должна быть подобрана так, чтобы площади заштрихованных треугольников равнялись друг другу.

Если же теплота подводится или отводится от рабочего тела при некотором политропном процессе с постоянной удельной теплоемкостью c, то средняя планиметрическая температура может быть подсчитана аналитическим путем. Действительно, в этом случае

$$ds = dq/T = c dT/T,$$

поэтому в соответствии с формулами (698)

$$T_{ср} = \left[\int_1^2 \frac{c dT}{T} T\right] \Bigg/ \left[\int_1^2 \frac{c dT}{T}\right],$$

откуда

$$T_{ср} = \frac{c(T_2 - T_1)}{c \ln T_2/T_1} = \frac{T_2 - T_1}{\ln T_2/T_1}.$$

Следовательно, любой термодинамический политропный процесс, протекающий в заданном интервале температур T_2 и T_1, имеет одну и ту же среднюю температуру $T_{ср}$ (рис. 122, *а*). Если же сравниваемые про-

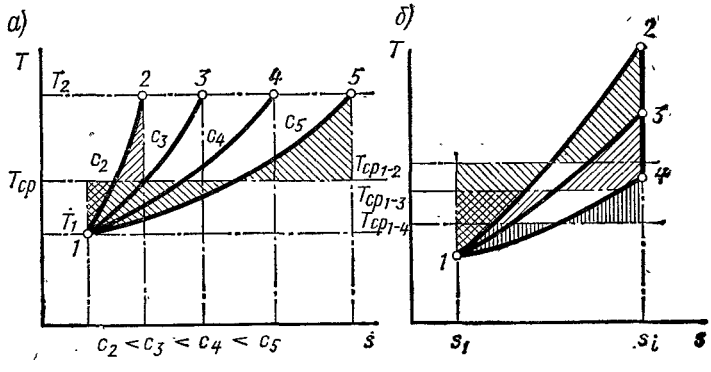

Рис. 122. Определение средней планиметрической температуры процесса:

а — в одинаковом интервале изменения температуры; *б* — в одинаковом интервале изменения удельной энтропии

цессы протекают в одинаковых интервалах изменения энтропии (рис. 122, *б*), то наибольшую среднюю температуру имеет процесс с меньшей теплоемкостью.

Действительно, чем меньше теплоемкость процесса, тем меньше длина подкасательной к процессу в sT-диаграмме, тем интенсивнее изменяется температура рабочего тела в процессе.

Поэтому $T_{ср12} > T_{ср13} > T_{ср14}$,

где $T_{ср12} = \frac{T_2 - T_1}{\ln T_2/T_1}$; $T_{ср13} = \frac{T_3 - T_1}{\ln T_3/T_1}$; $T_{ср14} = \frac{T_4 - T_1}{\ln T_4/T_1}$;

Для того чтобы воспользоваться указанным методом, необходимо анализируемые циклы изобразить в sT-диаграмме в одинаковых границах температур T_{max} и T_{min}. Однако для определенности сравнения циклов это единственное условие является недостаточным, так как изменение, например, степени сжатия может в широких пределах изменить термический КПД цикла без изменения температурных границ. Следовательно, для того чтобы при рассматриваемом методе сравнения анализ циклов сделать определенным, необходимо одновременно с выбором температурных границ принять дополнительные условия. Та-

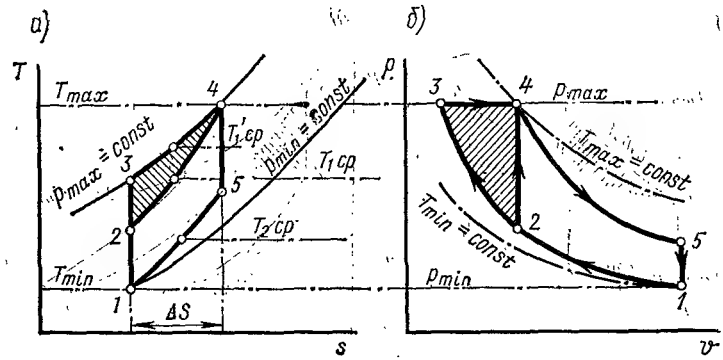

Рис. 123. Сравнение циклов двигателей внутреннего сгорания с подводом теплоты при $v=\text{const}$ и $p=\text{const}$ при одинаковых T_{max}, p_{max}, T_{min}, p_{min}:
а — на sT-диаграмме; *б* — на vp-диаграмме

кими условиями могут быть одинаковые количества теплоты, подведенной за цикл к рабочим телам; равенство отдельных параметров (например, степени сжатия) и т. д.

Так, при анализе циклов двигателей внутреннего сгорания наибольший интерес представляет сравнение между собой циклов с изохорным и изобарным подводом теплоты. Пусть в выбранных циклах кроме равенства верхней и нижней температур (рис. 123, *а*) равны между собой максимальное и минимальное давления (рис. 123, *б*). При выбранных условиях отвод теплоты в обоих циклах происходит по одной и той же изохоре, поэтому $T_{2ср}$ обоих циклов одна и та же. Подвод теплоты в обоих циклах происходит после адиабатного сжатия, но степень сжатия в цикле с изохорным подводом теплоты меньше, чем в цикле с изобарным подводом теплоты. Этим и обусловливается бо́льшая средняя температура $T'_{1ср}$ изобары *3-4*, чем $T_{1ср}$ изохоры *2-4*. Поэтому цикл с изобарным подводом теплоты при выбранных условиях сравнения более экономичен (термический КПД выше).

Аналогично можно сравнивать между собой, например, циклы газотурбинных установок с подводом теплоты по изохоре и изобаре и с одинаковыми степенями сжатия в компрессоре (процесс *1-2* на рис. 124, *б*). Подвод теплоты в обоих циклах осуществляется в процессах, протекающих в одинаковых пределах температуры с постоянными

теплоемкостями (рис. 124, *а*). Поэтому средние планиметрические температуры этих процессов в обоих циклах одинаковы. Средняя планиметрическая температура процесса *5-1* отвода теплоты в цикле с изобарным подводом теплоты $T'_{2ср}$ выше средней планиметрической температуры $T_{2ср}$ процесса *6-1*. В связи с этим при выбранных условиях сравнения термический КПД цикла с изохорным подводом теплоты выше термического КПД цикла с изобарным подводом теплоты.

Изложенный метод сравнения циклов может быть использован для сопоставления циклов разнородных теплосиловых установок, например двигателей внутреннего сгорания и газотурбинных установок.

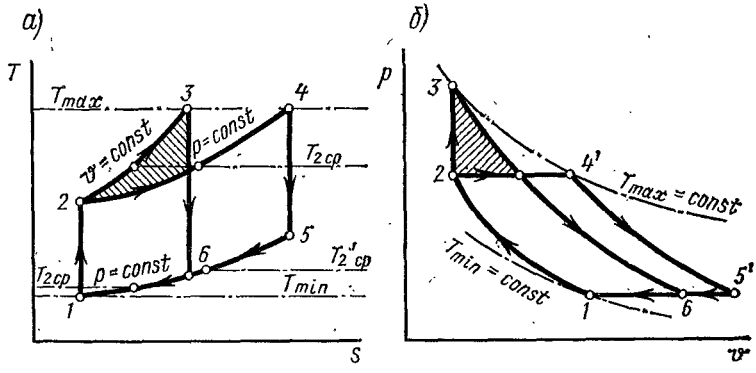

Рис. 124. Сравнение циклов газотурбинных установок с подводом теплоты при $v=\text{const}$, $p=\text{const}$, одинаковыми T_{max}, T_{min} и степенью сжатия ε:

а — на *sT*-диаграмме; *б* — на *vp*-диаграмме

На рис. 125 изображены циклы с подводом теплоты при $p = \text{const}$ двигателей внутреннего сгорания и газотурбинных установок, имеющие одинаковые T_{max} и T_{min} (рис. 125, *а*). Кроме того, принимаются одинаковыми p_{max} и p_{min} (рис. 125, *б*). Средняя планиметрическая температура $T_{1ср}$ процессов подвода теплоты в обоих циклах одна и та же. Более того, в этих циклах одинаковое количество подведенной к рабочему телу удельной теплоты (пл. *8247* на рис. 125, *а*). Средняя планиметрическая температура процесса изохорного отвода теплоты $T_{2ср}$ выше, чем у процесса изобарного отвода теплоты $T'_{2ср}$, что свидетельствует о том, что при выбранных условиях сравнения термический КПД газотурбинной установки выше, чем термический КПД двигателя внутреннего сгорания. Этот же вывод подтверждается сравнением площадей циклов в *sT*-диаграмме, если имеется в виду, что подведенная теплота в обоих циклах одинакова. Площадь цикла двигателя внутреннего сгорания меньше площади цикла газотурбинной установки на пл. *156*, что также свидетельствует о бо́льшем значении термического КПД цикла газотурбинной установки.

Вышеприведенные примеры сравнительного анализа циклов показывают, что введение понятия средних планиметрических температур термодинамических процессов подвода и отвода теплот в циклах, т. е.

замена исследуемых циклов эквивалентными циклами Карно, в значительной степени облегчает анализ, делает его наиболее наглядным. Вместе с тем при использовании этого метода необходимо правильно с инженерной точки зрения выбирать дополнительные условия сравнения. Так, например, при сравнении циклов двигателей внутреннего сгорания с подводом теплоты при $p = \text{const}$ и $v = \text{const}$ при одинаковых T_{max} и T_{min} вряд ли целесообразно принимать равные степени сжатия ε в обоих циклах. Такой анализ имеет незначительный практический интерес. Действительно, в двигателях с воспламенением от сжатия более высокие степени сжатия, чем у двигателей с воспламенением от

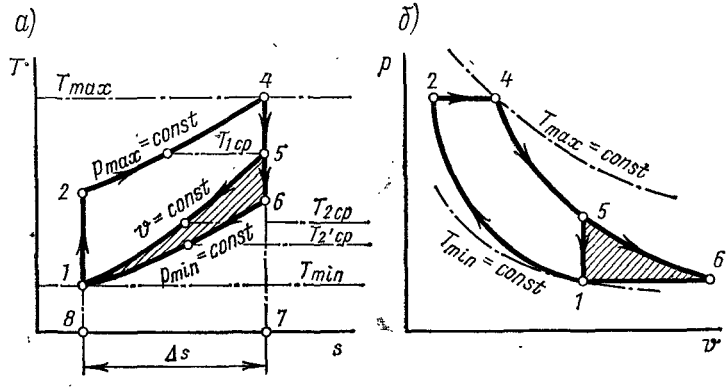

Рис. 125. Сравнение циклов двигателя внутреннего сгорания и газотурбинной установки при одинаковых T_{max}, T_{min} и p_{max}, p_{min}: *а* — на *sT*-диаграмме; *б* — на *vp*-диаграмме

электрической свечи. В этом случае больший интерес представляет дополнительное условие в виде подвода к рабочему телу одинакового количества теплоты.

Метод сравнительного анализа циклов путем определения среднепланиметрических температур предложен В. С. Мартыновским (1939) [5].

Глава XXI
ЦИКЛЫ ПАРОСИЛОВЫХ УСТАНОВОК

§ 120. Паровой цикл Карно

Известно, что при одинаковых температурах T_{max} и T_{min} наибольшим термическим КПД обладают циклы Карно. Поэтому естественно стремление создать и паровые установки, работающие по этому циклу, так как КПД цикла Карно (68) не зависит от рода работающего агента. Такой цикл Карно для насыщенного пара показан на рис. 126.

Подготовка пара осуществляется в паровом котле (испарение кипящей воды) при постоянных температуре и давлении (*4-1*), затем про-

исходит адиабатное расширение пара в паровой машине (*1-2*). Отработавший в машине пар частично конденсируется в конденсаторе при постоянных температуре и давлении (*2-3*).

Процесс *3-4* адиабатного сжатия пара осуществляется специальным насосом. Таким образом, такой термодинамический цикл осуществляется в паросиловой установке (рис. 127), состоящей из ряда самостоя-

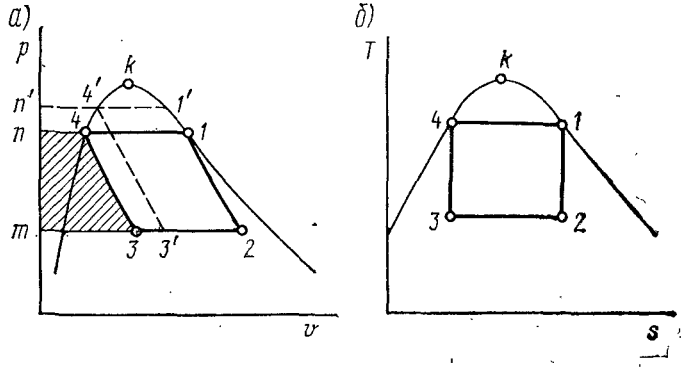

Рис. 126. Цикл Карно для насыщенного пара паросиловой установки:

а — в координатах *v*, *p*; *б* — в координатах *s*, *T*

тельных элементов: парогенератора-котла *1*; паровой машины *2*; конденсатора *3* и компрессора *4*. Последний производит сжатие отработавшего пара от состояния с большим удельным объемом v_3 (точка *3* на рис. 126) до объема v_4 (точка *4*). На это сжатие затрачивается удельная работа, равная пл. *n43m* (см. рис. 126, *а*). Увеличение начальных параметров p_1 и T_1 (например, до параметров в точке *1'*) или уменьшение конечных параметров p_2 и T_2 приводит к увеличению работы (пл. *n'43' m'*), затрачиваемой на сжатие отработавшего рабочего тела (частично сконденсированного пара). Несмотря на увеличение термического КПД цикла Карно при росте начальных и уменьшении конечных параметров рабочего тела, общая экономическая эффективность использования теплоты в установке уменьшается. Это связано с относительно большим рабочим объемом компрессора, наличием вредных сопротивлений и повышенных потерь. Таким образом, видимые на первый взгляд преимущества паровой установки, работающей по циклу Карно (максимальный термический КПД), теряются из-за повышенной работы, требуемой на процесс сжатия отработавшего конденсата.

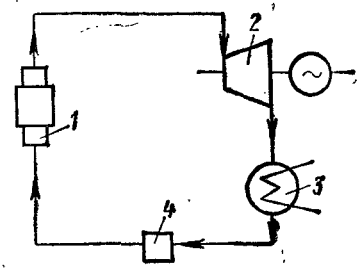

Рис. 127. Схема паросиловой установки

§ 121. Теоретический паросиловой цикл (цикл Ренкина)

Недостаток, присущий паровому циклу Карно, устраняется, если процесс конденсации довести до полного превращения пара в воду. После этого вода насосом подается в парогенератор-котел. Впервые такой цикл с полной конденсацией отработавшего пара предложил Ренкин. В такой установке вместо компрессора *4* (рис. 127) используется водяной насос. Пар, полученный в парогенераторе-котле *1*, поступает в паровую турбину *2*, где, адиабатно расширяясь, совершает положительную работу, и затем направляется в конденсатор *2*, где и происходит полная конденсация поступающего в него пара при постоян-

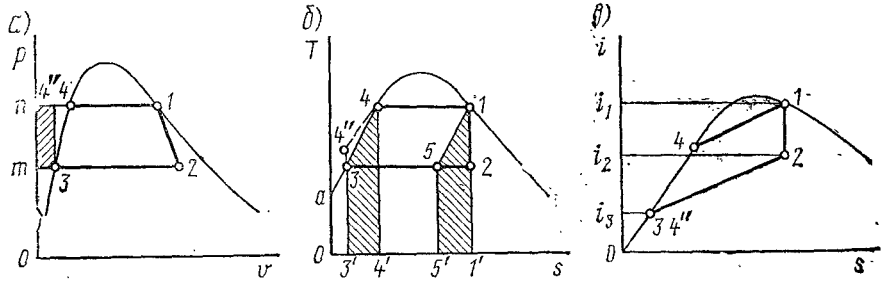

Рис. 128. Теоретический цикл паросиловой установки (цикл Ренкина) в координатах:

а — в *v*, *p*; *б* — *s*, *T*; *в* — *s*, *i*

ном давлении p_2 и соответствующей температуре T_{H_2}. Конденсат (вода) насосом *4* (а не компрессором) направляется в котел для последующего получения из него пара. Вследствие резкого уменьшения удельного объема пара, поступающего в конденсатор, при превращении его в капельно-жидкое состояние в конденсаторе образуется вакуум (абсолютное давление в конденсаторах современных паровых установок не превышает 0,004—0,005 МПа).

Вакуум дает возможность производить в турбинах более глубокое расширение рабочего тела; тем самым обеспечивается более полное использование его возможностей.

В паровом цикле Ренкина вода (конденсат) сжимается насосом *4* (рис. 127) до давления p_1 не по изохоре, как изображено на рис. 128, *а*, а по адиабате. Поэтому ее удельный объем несколько уменьшается, а температура возрастает (точка *4'* на рис. 128, *б*). Если же при этом учесть, что вода практически не сжимается, то процесс *3-4'* является одновременно изохорным, а точка *4'* практически сливается с точкой *3* в *sT*- и *si*-диаграммах. Если допустить, кроме того, что изобара p_1 (для воды) практически сливается с нижней пограничной кривой, то паровой цикл Ренкина представится круговым процессом *1-2-3-4-1*. Отрезок *4-4'* на *vp*-диаграмме соответствует подогреву конденсата в парогенераторе-котле при $p = const$ и переменной температуре (однофазная область).

С учетом принятых допущений удельная работа, затрачиваемая насосом на сжатие конденсата до давления p_1, в vp-диаграмме может быть представлена пл. *n4'3m* и определяется произведением: $l_{нас} = v_3(p_1 - p_2)$. Эта работа существенно меньше работы, полученной в паровой турбине, поэтому ее значением в расчетах обычно пренебрегают и принимают равной нулю. Работа насоса значительно меньше работы компрессора, затрачиваемой им на сжатие конденсата в паровом цикле Карно ($l^k_{ком} \gg l^p_{нас}$). Поэтому если сопоставить работы, полученные в установках, действующих по циклу Ренкина и по циклу Карно при одних и тех же начальных параметрах (10 МПа), то установка с циклом Ренкина дает примерно в 1,5 раза больше работы, чем установка с циклом Карно

Таким образом, замена цикла Карно циклом Ренкина значительно увеличивает работу цикла за счет уменьшения работы, затрачиваемой на сжатие конденсата. Термический КПД цикла Ренкина все же меньше КПД цикла Карно при одинаковых параметрах. Это связано с большей затратой теплоты q_1 в цикле Ренкина. Действительно, в цикле Карно теплота расходуется только на процесс парообразования, поэтому $q_1 = r$. В цикле Ренкина расходуется дополнительная теплота на подогрев питательной воды в процессе *4-4'*. КПД цикла Ренкина определяется формулой (58), в которой q_1 — подводимая в цикле удельная теплота (пл. *11'3'34* на sT-диаграмме) и q_2 — отводимая в цикле удельная теплота (пл. *1'3'321'*). Поэтому удельная работа цикла определяется в виде разности площадей $l_ц$ = пл. *0a411'0* — пл. *0a321'0*. Так как пл. *0a411'0* на sT-диаграмме является удельной энтальпией i_1 точки *1*, а пл. *0a321'0* — удельной энтальпией i_2 точки *2*, то удельная работа цикла определяется в виде разности:

$$l_ц = i_1 - i_2. \qquad (700)$$

Подведенная удельная теплота может быть определена по sT-диаграмме: q_1 = пл. *11'3'341* = пл. *0a411'0* — пл. *0a33'0*, тогда

$$q_1 = i_1 - i_3, \qquad (701)$$

где i_3 — удельная энтальпия питательной воды на входе в парогенератор-котел.

Подстановка выражений (700) и (701) в формулу (58) приводит ее к виду

$$\eta_t = (i_1 - i_2)/(i_1 - t_3). \qquad (702)$$

Полученная формула термического КПД цикла Ренкина свидетельствует о целесообразности использования для определения КПД si-диаграммы. На диаграмме КПД цикла можно подсчитать как отношение отрезка *12* к отрезку *13* (рис. 128, *в*).

Если представить $i_3 = t_к c_к$ [где $t_к = t_2 = t_3$ — температура конденсата; $c_к$ — удельная теплоемкость конденсата — питательной воды, $c_к$ = 4,1868 кДж/(кг·град)], то формула (702) получит вид

$$\eta_t = (i_1 - i_2/)(i_1 - 4{,}1868\ t_к).$$

Экономичность парового цикла также характеризуется расходом пара d и теплоты, приходящиеся на единицу работы (1 МДж).

Если расход пара d выражается в кг/МДж, то в соответствии с формулой (700)

$$d = 1000/l_{\text{п}} = 1000/(i_1 - i_2). \qquad (703)$$

Расход пара d дает возможность определять площади сечений проточной части всей установки, площади сечения трубопроводов, каналов, размеры лопаток и т. д.

Расход теплоты при этом определяется по формуле $q_1 = d\,(i_1 - 4{,}1868\,t_{\text{к}})$. Подстановка в эту формулу значения удельного расхода пара (703) дае

$$q_1 = 1000/\eta_t. \qquad (704)$$

Обычно термический КПД цикла Ренкина равен 30—40%. Анализ потерь паросиловых установок свидетельствует о том, что основным средством увеличения КПД установки является путь повышения экономичности процесса преобразования теплоты в работу, т. е. путь увеличения термического КПД цикла Ренкина за счет увеличения температуры подводимого рабочего тела и уменьшения температуры отводимого рабочего тела.

§ 122. Расширение пределов рабочего процесса

В рассмотренном цикле Ренкина (рис. 128) в качестве рабочего тела был использован насыщенный пар. Это создавало возможность сопоставления этого цикла с циклом Карно. Однако если для цикла Карно безразличен выбор рабочего тела (насыщенный пар, перегретый пар или газ), то для цикла Ренкина применение в качестве рабочего тела перегретого пара (даже при той же температуре) дает заметное увеличение КПД. Действительно, если представить цикл Ренкина *a-b-3-4* (рис. 129) состоящим из двух циклов (*1-2-3-4* и *1-a-b-2*), причем один из них цикл Ренкина с $\eta_t^{\text{Р}}$, а другой цикл Карно с $\eta_t^{\text{К}}$, то суммарный η_t цикла Ренкина *a-b-3-4* будет иметь какое-то среднее значение $\eta_t^{\text{К}} > \eta_t > \eta_t^{\text{Р}}$, так как всегда $\eta_t^{\text{К}} > \eta_t^{\text{Р}}$.

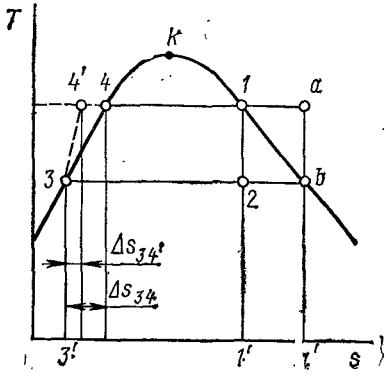

Рис. 129. Цикл Ренкина в T-диаграмме с перегретым паром

Таким образом, термический КПД цикла Ренкина η_t при использовании в качестве рабочего тела перегретого пара больше КПД того же цикла при работе с насыщенным паром. Если перегрев пара осуществить одновременно с увеличением температуры перегрева при сохранении давления насыщенного пара, то КПД цикла возрастет дополнительно. Путь повышения КПД можно проиллюстрировать на si-диаграмме (рис. 130). Действительно, по si-диаграмме видно, что КПД

цикла в соответствии с формулой (702) определится значениями i_1, i_2, i_3, которые являются функциями температур и давлений. Так, удельная энтальпия пара i_1 определяется давлением p_1 и температурой T_1, удельная энтальпия питательной воды i_3 — давлением в конце расширения пара в машине (давлением в конденсаторе), i_2 — давлениями p_1 и p_2 и температурой T_1. Таким образом, термический КПД цикла определяется в основном параметрами p_1, p_2 и T_1.

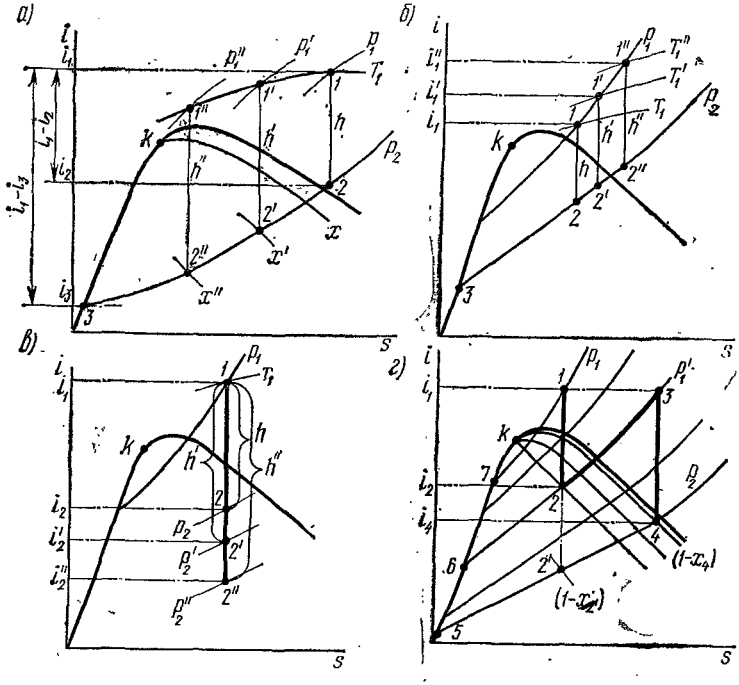

Рис. 130. Пути повышения η_t цикла Ренкина:

а — за счет увеличения начального давления; *б* — за счет увеличения начальной температуры; *в* — за счет понижения давления p_2 в конденсаторе; *г* — за счет повторного перегрева пара

Если процесс расширения пара изобразить в *si*-диаграмме, то КПД паросиловой установки представится отношением отрезков *12* и *13*, причем отрезок *12* равен разности удельных энтальпий $i_1 - i_2$ и эквивалентен теплоте, превращенной в работу, а отрезок *13* представляется соответственно разностью удельных энтальпий $i_1 - i_3$ и эквивалентен теплоте, затраченной в котлоагрегате на получение пара (рис. 130). Увеличение начального давления пара от p_1 до p_1' и p_1'' при постоянных температуре T_1 и конечном давлении p_2 приводит к увеличению теплоперепада $h = i_1 - i_2$ ($1''2'' > 1'2' > 12$), и следовательно, к увеличению числителя формулы (702) при уменьшающемся значении знаменателя. В результате этого увеличивается КПД цикла вследствие роста температуры насыщенного пара и, следовательно, возрастания средней температуры подвода теплоты к рабочему телу.

Существенным недостатком при повышении КПД цикла за счет повышения начального давления пара при сохранении постоянной температуры и давления p_2 является увеличение влажности пара в конце процесса расширения. Это приводит к повышенному разрушению поверхности лопаток последних ступеней турбины.

На термический КПД цикла Ренкина оказывает влияние температура T_1 рабочего тела, поступающего в турбину. На рис 130, *б* показаны три отрезка теплоперепада в турбине $h'' > h' > h$, полученные соответственно при температурах перегретого пара $T_1'' > T_1' > T_1$. По диаграмме видно, что наибольшим из трех рассматриваемых является КПД при T_1''. Повышение его происходит за счет роста средней температуры подвода теплоты. Следует при этом заметить, что при увеличении начальной температуры пара T_1 одновременно происходит и рост средней температуры отвода теплоты, но этот рост идет менее интенсивно. Следовательно, термический КПД цикла Ренкина при увеличении начальной температуры T_1 пара увеличивается. Этот путь увеличения КПД паросиловых установок используется на практике. В настоящее время осваиваются установки с температурой перегрева пара, достигающей 873—923 К. Возможность большего увеличения температуры ограничивается жаропрочностью применяемых материалов.

Существенно увеличивает КПД цикла понижение конечного давления пара при его расширении (давление p_2 в конденсаторе). Падение давления p_2 соответственно до давлений p_1' и p_2'' (рис. 130, *в*) приводит к уменьшению средней температуры отвода теплоты и к увеличению полезно используемого теплоперепада от $h = i_1 - i_2$ до h' и h''. В результате происходит увеличение КПД цикла. К недостаткам такого способа повышения КПД следует отнести увеличение влажности пара в конце процесса расширения.

Приведенный анализ влияния отдельных параметров и свойств рабочего тела на КПД парового цикла свидетельствует о том, что рабочие тела современных паросиловых установок должны иметь высокие температуры насыщения при сравнительно небольших давлениях; низкие температуры насыщения в конце процесса расширения (примерно равные температурам окружающей среды) при легко осуществимом в энергетической технике вакууме; малые теплоемкости жидкости и большие теплоемкости перегретого пара.

§ 123. Цикл с промежуточным перегревом пара

Повышение начального и уменьшение конечного давлений пара приводит в цикле Ренкина к нежелательному явлению увеличения влажности пара в конце процесса расширения. Устранить этот недостаток можно либо за счет увеличения температуры перегрева пара, либо за счет повторного перегрева частично отработавшего пара.

Первый способ малоэффективен, так как при 10 МПа и довольно большой температуре перегрева (833 К) степень сухости при конечном давлении 0,005 МПа адиабатно расширенного пара 0,79, а при 20 МПа — 0,74.

Сущность второго способа заключается в том, что перегретый пар (точка *1* на рис. 130, *г*), поступивший из котла в турбину, расширяется в ней не полностью до давления конденсатора p_2, а до некоторого промежуточного давления p_1', совершая работу $l_{ц12} = i_1 - i_2$ (рис. 130, *г*), затем выводится из турбины и направляется в пароперегреватель для повторного перегрева. Вторичный перегрев (*2-3*) обычно производится при постоянном давлении p_1'. После повторного перегрева пар вновь направляется в турбину и совершает работу $l_{ц34} = i_3 - i_4$. Точка *1* соответствует начальному состоянию пара, поступившего из котла; *4* — состоянию пара в конце процесса расширения в турбине после вторичного перегрева с влажностью пара $(1 - x_4)$; точка *2'* соответствовала бы процессу расширения до давления p_2. При отсутствии вторичного перегрева влажность пара в точке *2'* составляет $(1 - x_{2'})$; после повторного перегрева и расширения влажность в точке *4* меньше, чем в точке *2*, и составляет $(1 - x_4)$ при условии, что $x_4 > x_{2'}$.

Кроме указанных достоинств повторный перегрев пара может при определенных условиях привести к повышению КПД на 2—3%. Для этого повторный перегрев следует организовать так, чтобы средняя температура подвода теплоты в цикле *3-4-2'-2* была выше, чем средняя температура подвода теплоты в цикле с однократным перегревом.

При давлениях, близких к критическому и сверхкритическому, можно применять (и применяют) два (и более) промежуточных перегрева. Термический КПД цикла, показанного на рис. 130, *г*, определится по формуле

$$\eta_t = [(i_1 - i_2) + (i_3 - i_4)]/[(i_1 - i_5) + (i_3 - i_2)], \qquad (705)$$

где $(i_1 - i_2)$ и $(i_3 - i_4)$ — адиабатные теплоперепады соответственно в первой и второй ступенях турбины; $(i_1 - i_5)$ и $(i_3 - i_2)$ — теплоты, подведенные к пару соответственно в котле и первом пароперегревателе и после отбора во втором пароперегревателе. Сумма в числителе этой формулы представляет удельную работу пара в установке с одним промежуточным перегревом пара $l_ц' = 12+34 = (i_1 - i_2) + (i_3 - i_4)$. Без промежуточного перегрева работа $(i_1 - i_{2'})$ пара определяется отрезком *12'*. Из диаграммы видно, что $l_ц'$ больше, чем $l_ц = 12 + 22' = (i_1 - i_{2'})$, так как отрезок *34* больше, чем отрезок *22'*. Расход пара на совершение 1 МДж работы при наличии вторичного перегрева составит $d' = 1000/l_ц'$. Так как $l_ц' > l_ц$, то расход пара в установке с промежуточным перегревом d' меньше, чем без повторного перегрева: $d' < d$. Удельная теплота, израсходованная на получение пара в установке с повторным его перегревом, определяется суммой (рис. 130, *г*): $q_1' = (i_1 - i_5) + (i_3 - i_2)$, а в установке без перегрева $q_1 = (i_1 - i_5)$. Следовательно, $q_1' > q_1$. Так как одновременно $l_ц' > l_ц$, то сделать однозначный вывод о направлении изменения КПД невозможно. Как уже отмечалось, направление изменения КПД определится средней температурой подвода теплоты в цикле. Таким образом, экономичность установок с промежуточным перегревом зависит от состояния (температуры) начала перегрева во втором пароперегревателе (точка *2*) и температуры конца перегрева (точка *3*). Помимо эконо-

мичности (КПД) конечные точки состояния ограничиваются приемлемым значением влажности $1 - x_4$. Расход теплоты на 1 МДж работы в установках с промежуточным перегревом пара определится отношением $q_1 = d'q_1' = 1000/\eta_t'$ и без промежуточного перегрева $q = dq_1 = 1000/\eta_t$.

§ 124. Бинарные циклы

Наибольшее значение термического КПД цикла может быть получено при максимально высоких температурах подводимой теплоты, что подтверждается проведенным выше анализом зависимости КПД паровых циклов от параметров рабочего агента. Однако для создания реальных циклов и реализации указанных преимуществ требуются особые природные свойства рабочего тела, так как в отличие от цикла Карно в цикле Ренкина качество рабочего тела существенно влияет на термический КПД установки. Наиболее часто в качестве рабочего тела в современных энергетических паровых установках используется водяной пар. Однако вода по своим свойствам не может удовлетворять всем требованиям, предъявляемым к рабочим телам с целью увеличения КПД. Прежде всего она имеет низкую критическую температуру ($T_{кр} = 647{,}15$ К) и при этом достаточно большое критическое давление $p_{кр} = 22{,}219$ МПа. При таких физических свойствах воды и водяного пара при росте температуры перегрева T_1 не удается существенно повысить среднюю температуру подводимой теплоты. Вода имеет слишком большое значение удельной теплоемкости, а это, как следует из формулы $\Delta s = \int_{T_0}^{T_н} c dT/T$, приводит к существенному росту удельной энтропии и уменьшает заполняемость цикла Карно ($\Delta s_{34'} < \Delta s_{34}$) (см. рис. 129). В конце процесса расширения пар при низких рабочих давлениях имеет значительную удельную энтальпию i_2. Эти физические особенности воды, как рабочего тела в паровых установках, приводят к ограничению термического КПД паровых циклов. К недостаткам воды и водяного пара следует также отнести неблагоприятное соотношение между температурами насыщения и соответствующими им давлениями (медленное увеличение температуры при существенном росте давления). Действительно, рост температуры в три раза приводит к росту давления в 200 раз. Это удорожает оборудование и затрудняет его эксплуатацию. Использование в качестве рабочих тел других веществ, в частности ртути, также не представляется возможным. Ртуть имеет высокую критическую температуру (больше 1273 К) при сравнительно небольшом критическом давлении. Однако для охлаждения ртути до температуры, примерно равной температуре окружающей среды ($T_н = 303$ К), требуется почти полный вакуум, так как давление насыщения паров ртути, соответствующее этой температуре, составляет всего 0,33 Па. Получить такой вакуум практически невозможно. Если же закончить расширение паров ртути при возможно осуществимом давлении $p_н = 0{,}004$ МПа, то температура в конце расширения окажется примерно равной 500 К. Такая высокая темпе-

тура отвода теплоты существенно уменьшит термический КПД парового цикла. Таким образом, рассмотренные рабочие тела (вода и ртуть) не удовлетворяют идеальным требованиям, предъявляемым к рабочим телам паровых турбин. Поэтому появилась идея создания сложного цикла, где вместо одного рабочего тела используются два различных рабочих тела. Такой цикл называется бинарным (рис. 131). В нем одно рабочее тело должно иметь высокую критическую температуру при сравнительно низком давлении и использоваться в цикле с высокими температурами. Другое рабочее тело должно иметь высокое давление насыщения при температуре окружающей среды и использоваться в циклах, осуществляющихся в области низких температур.

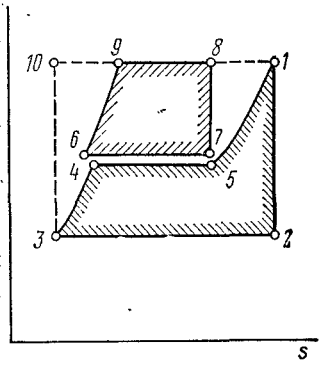

Рис. 131. Цикл бинарной ртутно-водяной теплоэнергетической установки

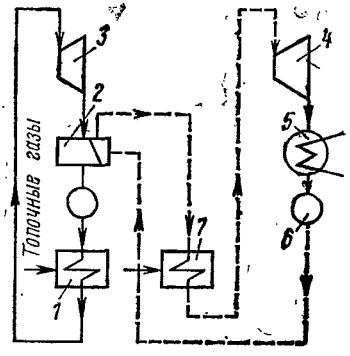

Рис. 132. Схема бинарной ртутно-водяной теплоэнергетической установки

Соединение этих двух циклов значительно расширяет использование температурного перепада и приводит к увеличению термического КПД в сравнении с пароводяным циклом.

Схема такой бинарной ртутно-водяной установки представлена на рис. 132, где сплошными линиями показан ртутный контур, а пунктирными — водяной. Ртутный пар образуется в специальном ртутном котле *1* и направляется в ртутную турбину *3*. После отработки в турбине до приемлемых параметров пары ртути поступают в конденсатор-испаритель *2*, где, конденсируясь, отдают свою теплоту на получение водяного пара. Таким образом, конденсатор-испаритель выполняет в схеме две функции: конденсатора в ртутной ее части и испарителя-котла в водяной. Ртуть из конденсатора-испарителя самотеком или с помощью насоса направляется вновь в ртутный котел, а образовавшийся водяной пар после дополнительного перегрева в перегревателе *7* направляется в паровую турбину. После расширения в турбине *4* отработавший пар конденсируется, в паровом конденсаторе *5*, а затем насосом *6* подается в конденсатор-испаритель *3*.

Об экономичности такого бинарного цикла (см. рис. 131) можно судить, используя sT-диаграмму. Циклы в sT-диаграмме изображаются для 1 кг водяного пара и m кг ртутного пара. Необходимость та-

кого соотношения рабочих тел связана с тем, что энтальпия насыщенных паров ртути в конце процесса расширения в ртутной турбине в несколько раз меньше энтальпии водяного пара. Следовательно, для получения 1 кг водяного пара в конденсаторе-испарителе (при практически отсутствующем температурном перепаде между насыщенным ртутным паром и насыщенным водяным паром) требуется m кг ртути, причем

$$m = (i_5^{в} - i_3^{в})/(i_7^{р} - i_6^{р}),$$

где $i_7^{р}$ — удельная энтальпия ртутного пара за ртутной турбиной; $i_6^{р}$ — удельная энтальпия ртути за конденсатором-испарителем; $i_5^{в}$ — удельная энтальпия водяного пара на выходе из конденсатора-испарителя; $i_3^{в}$ — удельная энтальпия воды, поступающей в конденсатор-испаритель.

Расчеты показывают, что на 1 кг водяного пара требуется от 10 до 12 кг ртути. Обычно в бинарных установках применяют сухой насыщенный ртутный пар при давлении 1—15 МПа, что соответствует температурам насыщения 790—630 К. Расширение допускается до давления p_2, равного 0,01—0,004 МПа. Этим давлениям соответствуют температуры 520—500 К. Если принять температурный перепад между ртутным и водяным парами в конденсаторе-испарителе 10—15 К, то температура насыщенного водяного пара составит 505—490 К. Такой температуре соответствует давление 3,3—2,5 МПа. Эффективность бинарного цикла можно оценить по коэффициенту $\alpha^{бин}$ заполняемости площади цикла, определяемому отношением (см. рис. 131)

$$\alpha^{бин} = (пл.\ 6987 + пл.\ 123451)/пл.\ 123101.$$

Значение $\alpha^{бин}$ больше коэффициента заполняемости одного пароводяного цикла Ренкина $\alpha^{п.в}$ = пл. *123451*/пл. *123101*, соответствующего тем же температурам. Таким образом, $\alpha^{бин} > \alpha^{п.в}$. Если оценивать эффективность циклов в процентах КПД цикла Карно при одинаковых температурных перепадах, то КПД бинарного цикла 85—90%, а цикла Ренкина — всего лишь около 70%. Это связано прежде всего с тем, что теплота в промежуточном цикле используется практически на 100%, так как теплота, отдаваемая холодильнику, не теряется, а полезно используется на получение водяного пара.

Термический КПД бинарного цикла без регенерации определится отношением

$$\eta_t = \frac{L^{р} + l^{в}}{Q^{р} + q^{в}} = \frac{m(i_8^{р} - i_7^{р}) + (i_1^{в} - i_2^{в})}{m(i_8^{р} - i_6^{р}) + (i_1^{в} - i_5^{в})},$$

где $L^{р}$ — работа ртутного пара; $l^{в}$ — удельная работа водяного пара; m — масса ртути, приходящаяся на 1 кг воды, кг; $i_8^{р}$ — удельная энтальпия ртутного пара за ртутным котлом; $i_1^{в}$ — удельная энтальпия перегретого водяного пара за пароперегревателем; $i_2^{в}$ — удельная энтальпия водяного пара за турбиной. Практическая выгодность бинарных циклов была подтверждена созданием ряда установок мощностью от 1,8 до 20 МВт. При эксплуатации они показали хорошую надеж-

ность и безопасность и соответственно высокую экономичность. Их медленное внедрение объясняется ядовитостью паров и высокой стоимостью установок (особенно повышенной мощности), требующих ртуть в больших количествах.

§ 125. Регенеративный цикл паротурбинной установки

Цикл, в котором питательная вода, поступающая в котлоагрегат, нагревается паром, частично отбираемым при его расширении из турбины, называется регенеративным. Такой способ подогрева питательной воды дает возможность увеличить среднюю температуру подвода теплоты в цикле и тем самым повысить его КПД.

Для получения регенеративного цикла следует заменить процесс адиабатного расширения *1-2* на политропный *1-5* (см. рис. 128, *б*) так, чтобы линия политропного процесса *1-5* была эквидистантна линии *3-4*. В этом случае удельная теплота, отведенная в процессе *1-5* (пл. *11'5'51*), может быть полностью использована для нагрева воды в процессе *3-4* (пл. *44'3'34*). В действительности создать такие условия передачи теплоты возможно только приближенно. На рис. 133 представлена схема паросиловой установки, в которой такие условия в какой-то мере обеспечиваются. Пар, полученный в парогенераторе *1*, направляется в паровую турбину *2*, где основная его часть расширяется до давления p_2 (давления в конденсаторе *3*). Оставшаяся часть пара в количестве m_c и m_d отводится из турбины в точках отбора *c* и *d* после частичной работы в турбине. Отобранный таким образом пар направляется в подогреватели питательной воды *5*. Конденсат отобранного пара совместно с конденсатом основной его части насосом *4* направляется в парогенератор *1*. Процесс расширения пара в трубине и отдача теплоты в отбор условно изображаются ступенчатой линией *1-2-3-4-5-6* (рис. 134) так, что линии *1-2*, *3-4* и *5-6* соответствуют процессу расширения, а линии *2-3* и *4-5* — процессу отдачи теплоты паром в подогревателях *5* (см. рис. 133). Количество переданной таким образом теплоты определяется пл. *21'5'543* (заштрихована). Площадь эта может быть увеличена при увеличении количества отборов. Ломаная линия с увеличенным количеством отборов пара и турбины в пределе дает линию расширения пара и отдачи теплоты в отбор, эквидистантную линии *7-8* подогрева питательной воды, а количество теплоты, отданной паром, будет равно количеству теплоты, израсходованной на подогрев воды (*7-8*). КПД в этом случае возрастает. Так как в процессе расширения в турбине участвует не весь пар, то работу цикла такой паросиловой установки следует считать по участкам. На участке *ac* (см. рис. 133) $l_1 = i_1 - i_c$; на участке *cd* $l_2 = (i_c - i_d)(1 - m_c)$; на участке *db* $l_3 = (i_d - i_2)(1 - m_c - m_d)$. Полная удельная работа цикла определится суммой: $l_ц = l_1 + l_2 + l_3$, или $l_ц = (i_1 - i_2) - (i_c - i_2)\, m_c - (i_d - i_2)\, m_d$. Если в цикле Ренкина участвует весь пар, то $l_ц = i_1 - i_2$. Следовательно, при регенерации $l'_ц < l_ц$. Однако расход теплоты в регенеративном цикле меньше, чем в цикле Ренкина, температура питательной воды ($t^{рег}_{п.в} = t_8$) за счет

подогрева отобранным паром больше, чем температура питательной воды в цикле Ренкина ($t_{п.в}^{рен} = t_7$). Так как $t_8 > t_7$, то $q_1' = (i_1 - i_8) < < q_1 = (i_1 - i_7)$.

Если при этом учесть, что отвод теплоты в обоих циклах происходит при одинаковой температуре, а средняя температура подвода теплоты в регенеративном цикле при одинаковых верхних температурах больше, чем в цикле Ренкина, то $\eta_t^{рег}$ больше $\eta_t^{рен}$. Расчеты показывают, что уменьшение $l_ц^{рег}$ в регенеративном цикле происходит мед-

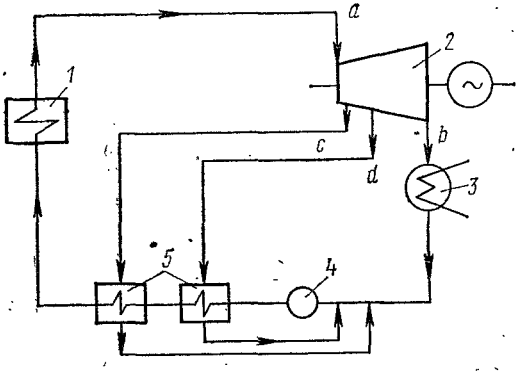

Рис. 133. Схема паротурбинной установки с регенеративным циклом:

1 — парогенератор; 2 — турбина; 3 — конденсатор; 4 — насос; 5 — подогреватели питательной воды

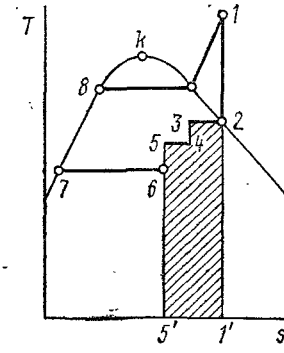

Рис. 134. Цикл паросиловой установки с перегревом пара и регенерацией

леннее, чем уменьшение расхода теплоты на получение пара. Расход пара для регенеративного цикла $d^{рег} = 1000/l_ц^{рег}$ и для цикла Ренкина $d^{рен} = 1000/l_ц$.

Так как $l_ц^{рег} < l_ц^{рен}$, то $d^{рег} > d^{рен}$. Расход теплоты на 1 МДж для регенеративного цикла определится произведением $q^{рег} = d^{рег} q_1^{рег}$ или $q^{рег} = 1000/\eta_t^{рег}$. Для цикла Ренкина $q = d^{рен} q_1 = 1000/\eta_t$. Сопоставление полученных выражений показывает, что $q^{рег} < q$. В пределе, когда количество отборов пара стремится к бесконечности так, что в процессе расширения отбирается весь пар (а не частично) и затем вновь возвращается в турбину, КПД такого регенеративного цикла стремится к значению КПД цикла Карно. Для иллюстрации сказанного в качестве рабочего тела паровой турбины следует взять насыщенный пар, а температурный перепад в подогревателях *5* (см. рис. 133) между греющим паром и нагреваемым конденсатом принять равным нулю.

Ступенчатая линия *1-2-3-4-5-6* (рис. 135, *а*) представляет собою линию расширения пара в трубине и отдачу теплоты в подогревателях. Пл. *5'54321'* определяет удельную теплоту, израсходованную на подогрев питательной воды в подогревателях. За счет отбора теплоты от расширяющегося пара можно в пределе получить конечную температуру подогрева воды, равную температуре насыщения (точка *8*). Тог-

да по. *7'788'* окажется равной пл. *5'54321'* и вода будет в парогенератор поступать практически в кипящем состоянии. Линия расширения пара *1-2-3-4-5-6* в *sT*-диаграмме (рис. 135, *а*) в пределе при большом числе ступеней отбора может быть заменена плавной кривой (рис. 135, *б*), эквидистантной нижней пограничной кривой. В этом случае площадь цикла *1-6-7-8-1* (см. рис. 135, *б*) можно представить в виде равенства $l_ц$ = пл *1678* = пл. *19108* — пл. *196* — пл. *8107*. Так как линии (процессы) *1-6* и *7-8* эквидистантны, то пл. *196* = пл. *8107* и тогда пл. *1678* = пл. *19108*, то есть площадь регенеративного цикла становится в этом случае равной площади цикла Карно (рис. 135, *в*). Таким образом, за счет регенерации можно получить цикл, равноэко-

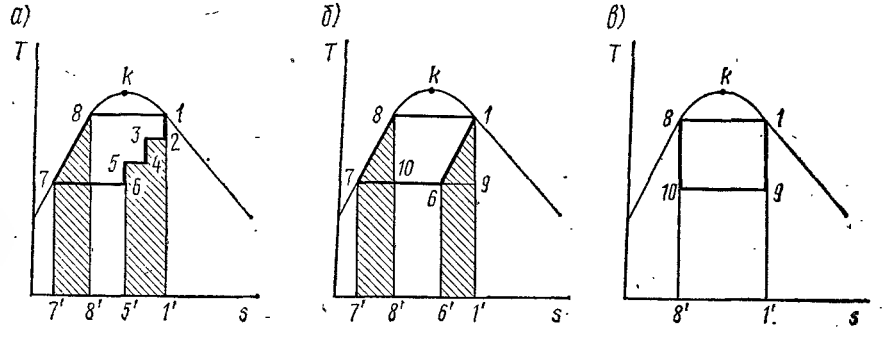

Рис. 135. Регенеративный цикл на *sT*-диаграмме с подогревом питательной воды всем паром, проходящим через турбину:

а — двумя отборами теплоты от пара; *б* — равноэкономичный циклу Карно; *в* — цикл Карно

номичный циклу Карно. Однако следует отметить, что повышение КПД цикла Ренкина за счет роста температуры питательной воды происходит не монотонно и при определенном значении температуры имеет максимум. Дальнейший ее рост может привести к падению $\Delta\eta_t$ регенеративного цикла и при определенном значении температуры $\Delta\eta_t$ становится равным нулю, т. е. КПД цикла с регенерацией оказывается равным КПД простого цикла Ренкина (без регенерации).

Паровой цикл с частичной регенерацией помимо указанного преимущества по экономичности благоприятно влияет на эксплуатацию и конструкцию паросиловой установки в целом, так как приводит к уменьшению загрузки парогенератора и улучшению работы последних ступеней паровой турбины.

§ 126. Циклы атомных энергетических установок

Конструктивные особенности атомных энергетических установок, их тепловые схемы и термодинамические циклы определяются типом атомного реактора, применяемым топливом и теплоносителем, а также системой изоляции помещения с повышенным уровнем радиации. В качестве атомного топлива обычно используются уран и плутоний, теплоносителем могут служить вода, газы (гелий, азот, углекислый

газ), металлы (калий и натрий) и органические жидкости (углеводороды дифенил, дифенильный эфир, трифенил, изотропил дифенил).

Тепловые схемы атомных электрических станций (АЭС) могут быть одно-, двух- и трехконтурными. При одноконтурной схеме рабочее тело из реактора направляется непосредственно в турбину. В этом случае рабочее тело обладает радиоактивностью, что опасно для обслуживающего персонала. Двух- и трехконтурные схемы свободны от этого недостатка. В реакторе *1* двухконтурной установки (рис. 136) за счет энергии ядерного топлива происходит нагревание теплоносителя. При непосредственном контакте с тепловыделяющими элементами (ТВЭЛами) теплоноситель становится радиоактивным, поэтому направляется не в турбину, а в парогенератор-теплообменник *2*. В парогенераторе он отдает свою теплоту рабочему телу второго контура и насосом *7* вновь возвращается в реактор. Рабочее тело второго контура (как правило, вода и водяной пар) совершает работу в турбине *3*, затем проходит конденсатор *4* и насосом *5* возвращается в парогенератор. Для обеспечения безопасности второй контур АЭС отделен от первого контура специальной биологической защитой *6*.

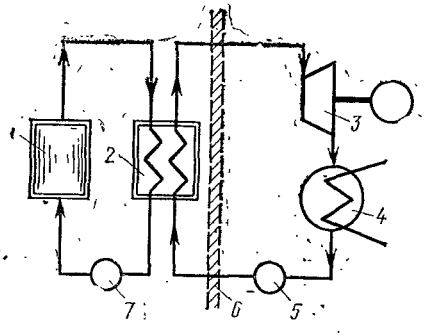

Рис. 136. Схема двухконтурной атомной энергетической установки

Трехконтурная тепловая схема осуществляется в тех случаях, когда в качестве теплоносителя применяются металлы. При этом полностью исключается возможность проникновения водяных паров и воздуха в циркуляционный контур с повышенной радиацией.

Тепловая мощность реактора может изменяться в широких пределах. Этот диапазон значительно больше, чем в обычных котельных установках. Однако производительность АЭС определяется не только тепловой мощностью реактора, но и рядом других факторов, в частности интенсивностью отвода теплоты. Определенные ограничения на параметры атомных реакторов (а следовательно, на их экономичность и производительность) накладывают и физические свойства ядерного топлива, например термическая стойкость.

В энергетических реакторах в качестве топлива чаще всего применяется оксид урана UO_2 (II), имеющий высокую температуру плавления (3073 К). Он химически не реагирует с водой и углекислым газом, имеет хорошую термическую и радиационную стойкость. С применением оксида урана (II) стало возможным поддерживать температуру теплоносителя в пределах 1070—1270 К. При этих условиях КПД термодинамического цикла АЭС достигает 55% (а всей станции $\approx$ 45%). Основным недостатком оксида урана (II) является низкая теплопроводность и, как следствие, резкий перепад температур от центра ТВЭЛов к поверхности.

Атомные установки с использованием воды в качестве теплоносителя бывают двух типов. В установках первого типа (кипящего) пар получается непосредственно в самом реакторе. В установках второго типа (некипящего) реактор нагревает воду до температуры насыщения.

В реакторах некипящего типа давление рабочего тела допускается до 10—20 МПа, что соответствует температуре насыщения 550—620 К. Такие параметры первого контура дают возможность в парогенераторе и на входе в турбину получить насыщенный или немного перегретый пар с давлением 3—6 МПа и температурой 530—550 К.

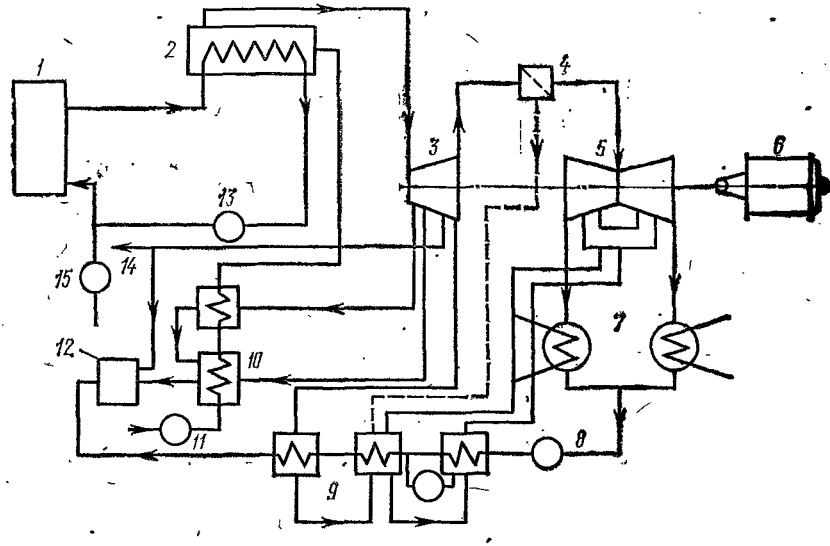

Рис. 137. Схема двух блоков атомной энергетической установки с водо-водяным теплоносителем:

1 — реактор; *2* — парогенератор; *3* — турбина высокого давления; *4* — турбина низкого давления; *5* — центробежный сепаратор; *6* — электрогенератор; *7* — конденсатор; *8* — конденсатный насос; *9* — регенеративные подогреватели низкого давления; *10* — регенеративный подогреватель высокого давления; *11* — питательный насос; *12* — деаэратор; *13* — главный циркуляционный насос; *14* — пар на теплофикацию; *15* — подпиточный насос

Для примера на рис. 137 представлена тепловая схема атомной энергетической установки с водо-водяным теплоносителем и с ядерным топливом в виде оксида урана UO_2 (II). Температура поверхности ТВЭЛов не превышает 620 К. Давление в первом контуре 10 МПа, температура воды на входе в реактор 520 К, на выходе 550 К, температура питательной воды второго контура 405 К. Давление второй ступени 2,9 МПа и температура насыщения 505 К. Следовательно, в парогенераторе *2* вода сначала подогревается до точки кипения (процесс *a-b* рис. 138, *a*), а затем в процессе *b-c* превращается в сухой насыщенный пар. В процессе *c-d* пар вначале расширяется в турбине высокого давления 3 (до 0,2 МПа). Затем, после отсепарирования влаги в сепараторе *4*, процесс расширения продолжается в турбине низкого давления *5*. Более глубокое расширение в трубине высокого давления невозможно в связи с чрезмерным увеличением степени влаж-

ности в последних ступенях турбины. Масса пара, поступающего в цилиндр высокого давления, больше массы пара, подаваемого в цилиндр низкого давления в связи с отбором влаги после турбины высокого давления и пара, отобранного из цилиндра высокого давления на подогрев воды в регенеративных подогревателях и деаэраторе. Изо-

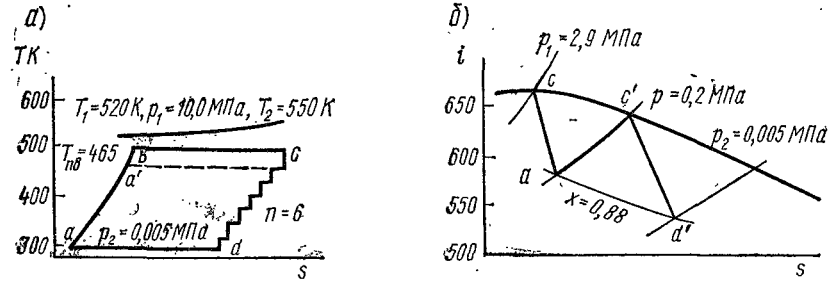

Рис. 138. Цикл атомной энергетической установки без перегрева рабочего тела: *а* — на *sT*-диаграмме; *б* — на *si*-диаграмме

бара *d-c'* (рис. 138, *б*) условно изображает процесс изменения состояния пара при отборе из него влаги. Энтальпия в точке *c* относится к 1 кг насыщенного пара при давлении 0,2 МПа. Влагу из пара можно удалить и за счет промежуточного подогрева пара (подсушкой) не только до уровня сухого насыщенного пара, но и с небольшим перегревом (*d-e-f* на рис. 139, *а*, *б*). Однако циклы с сепарацией влаги обладают определенными преимуществами перед циклом с подогревом (под-

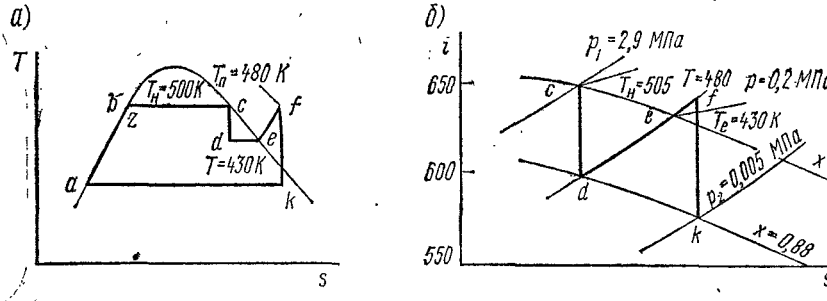

Рис. 139. Цикл атомной энергетической установки с перегревом рабочего тела: *а* — на *sT*-диаграмме; *б* — на *si*-диаграмме

сушкой), так как при подсушке часть пара расходуется на подогрев влажного пара с более низкими параметрами. При выбранных параметрах рабочего тела первого контура значительно поднять КПД цикла из-за его низких начальных параметров не удается даже с применением регенеративного подогрева питательной воды. Этот недостаток можно устранить, если в самом реакторе получить пар более высоких параметров. Это позволяет увеличить рабочие параметры второго контура. Такой способ повышения КПД был использован в одной из действующих атомных электрических станций. Перегрев пара осуществ-

ляется в самом реакторе. При максимальном давлении пара в первом контуре 14,7 МПа в турбину второго контура поступает пар с давлением 9 МПа и температурой 770 К. За счет такого перегрева КПД всей станции в целом достигает 37%. При определенных упрощениях рассмотренный цикл атомной энергетической установки можно свести к обычному циклу Ренкина с небольшим перегревом пара (рис. 140). Пл. *ab67* численно равна удельной теплоте, отдаваемой теплоносителем первого контура в парогенераторе. Эта же теплота воспринимается рабочим телом второго контура по изобаре *4-1* (пл. *5417*). Процесс *1-2* в этом цикле представляет собой работу пара в турбине, процесс *2-3* — конденсацию отработавшего пара в конденсаторе, а процесс *3-4* — сжатие питательной воды.

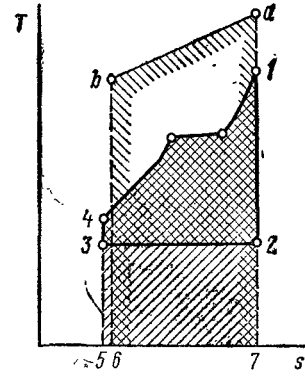

Рис. 140. Цикл Ренкина атомной энергетической установки

Удельную теплоту q_1, расходуемую на цикл *1-2-3-4*, можно определить в виде разности: $q_1 = i_1 - i_4$. Удельная работа цикла определяется разностью работы пара в турбине $i_1 - i_2$ и удельной работы $i_4 - i_3$, израсходованной на сжатие питательной воды. Поэтому $l_ц = (i_1 - i_2) - (i_4 - i_3)$. Полученные соотношения дают возможность определить термический КПД цикла:

$$\eta_t = l_ц/q_1 = [(i_1 - i_2) - (i_4 - i_3)]/(i_1 - i_4).$$

Как уже отмечалось, в энергетических установках атомных электростанций в качестве теплоносителей используют органические и жидкометаллические вещества. Органические теплоносители при нагревании в реакторе приобретают незначительную радиоактивность, что дает возможность использовать для энергетических установок одноконтурную тепловую схему. В этом случае исключается промежуточный парогенератор и повышается КПД всей станции. Однако большая температура конденсации (например, у дифенилоксида при давлении 0,015 МПа температура конденсации ≈470 К) не создает условий для полного использования указанного преимущества органического теплоносителя. Поэтому такие теплоносители используются в одноконтурной схеме только с турбинами высокого давления, а отработавший в турбине пар используется для целей теплофикации. При органическом теплоносителе в двухконтурной схеме парогенератор второго контура дает перегретый пар с перегревом в 320—370 К.

Жидкометаллические теплоносители (в основном калий и натрий) дают возможность за счет своих теплофизических свойств резко увеличить начальную температуру рабочего тела, поступающего в турбину. При этом значительно возрастает КПД цикла и установки в целом. Однако такие теплоносители обладают высокой радиоактивностью, воспринятой в реакторе, и могут привести к взрыву при контакте с водой и кислородом. Эти обстоятельства приводят к необходимости использовать трехконтурную тепловую схему (рис. 141, *а*).

В первом контуре циркулирует металлический теплоноситель (обычно натрий), во втором — либо натрий, либо натриево-калиевый сплав. В третьем контуре теплоносителем и рабочим телом является вода. Второй и третий контуры нерадиоактивны и не требуют биологической защиты. На рис. 141, *б* представлен цикл с натриевым теплоносителем и промежуточным перегревом пара. Пар в третьем контуре после первичного перегрева в парогенераторе *4* (рис. 141, *а*) (*c-d*) имеет давление 10 МПа и температуру 750 К. Вначале он используется в турбине высокого давления 6_a и расширяется до 22 МПа (*d-e*), а затем поступает во второй пароперегреватель *5* и вновь перегревается до тех же 750 К (*e-f*). Дальнейшее его использование производится в цилиндре

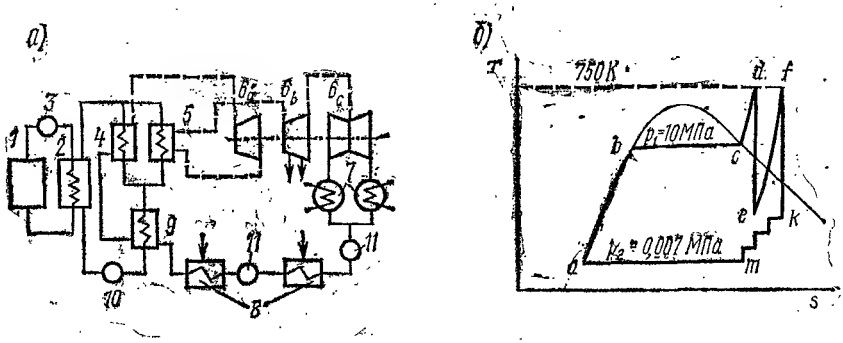

Рис. 141. Трехконтурная атомная энергетическая установка:

а — схема: *1* — реактор; *2* — парогенератор первого контура; *3* — насос; *4, 5, 9* — парогенераторы второго контура; *6* — турбины высокого (6_a), среднего (6_b) и низкого (6_c) давлений; *7* — экономайзеры; *8* — регенеративные подогреватели; *10, 11* — насосы; *б* — цикл на *sT*-диаграмме

среднего и низкого давлений 6_b и 6_c. Высокий термический КПД АЭС можно получить, если осуществить с указанными теплоносителями бинарный цикл.

Термически и радиационно более стойки газовые теплоносители, которые при прохождении через реактор приобретают незначительную радиоактивность. При применении таких теплоносителей могут использоваться одноконтурные тепловые схемы станций, что повышает их КПД. Однако в настоящее время используются двухконтурные схемы, причем теплоносителем второго контура являются вода и водяной пар. Тепловая схема в этом случае отличается от двухконтурной тепловой схемы с водяным теплоносителем. Разница заключается в том, что в установках с газовым теплоносителем приходится затрачивать значительно больше энергии на прокачку газа через реактор. В водо-водяных она составляет 1—3% от мощности турбин, а в реакторах с газовым теплоносителем — 10—15%. Это связано с тем, что газ по сравнению с водой имеет меньшую теплоемкость. Чтобы снизить расход газов через реактор и таким образом уменьшить расход энергии на его циркуляцию, создают большую разность температур теплоносителя на входе в реактор и выходе из него: для углекислоты это 430—520 К, а для гелия 570—770 К. Температура теплоносителя

на выходе из реактора в зависимости от его особенностей и температуры поверхности ТВЭЛов может быть равна 620—870 К.

Наиболее перспективным направлением в развитии атомных энергетических установок с газовым теплоносителем остается создание одноконтурной схемы с газовой турбиной. Это позволяет создать весьма компактную установку. На рис. 142, *а* представлена тепловая схема, а на рис. 142, *б* — цикл гелиевой газотурбинной установки с ядерным реактором. В процессе *a-b* осуществляется подогрев гелия, причем *a-a'* в регенеративном подогревателе *7* и *a'-b* — в реакторе *6*. Сжатие гелия до давления 10 МПа производится компрессорами *3*, *4*, *10*. Так как температура поверхности ТВЭЛов составляет примерно 970 К,

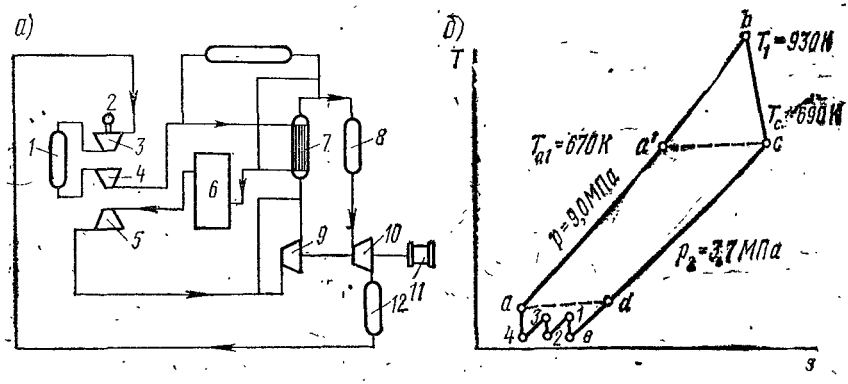

Рис. 142. Одноконтурная атомная энергетическая установка с газовым теплоносителем и газовой турбиной:

а — схема: *1, 8, 12* — охладители; *3, 4, 10* — компрессоры; *5* — турбина высокого давления; *6* — реактор; *7* — регенеративный подогреватель; *9* — турбина низкого давления; *11* — потребитель энергии; *б* — цикл на *sT*-диаграмме

то подогрев в реакторе осуществляют до 870—920 К. Процесс *b-c* изображает расширение газа в турбинах высокого *5* и низкого *9* давлений. Расширение газа заканчивается при температуре, превышающей температуру гелия на входе в реактор, на 10—15 К, так как отработавший газ является греющим теплоносителем в регенеративном подогревателе *7*. Процесс *c-d* представляет собой изобарное охлаждение отработавшего газа в регенераторе *7*, *d-e* — в охладителе-предохранителе *8* перед поступлением его в компрессор низкого давления. Процессы *e-1*; *1-2*; *2-3*; *3-4* и *4-a* изображают соответственно адиабатное сжатие и изобарное охлаждение в компрессорах *3* и *4* и охладителях *12* и *1*. КПД цикла при указанных параметрах достигает 42% при регенеративном подогреве и всего 31% без регенеративного подогрева.

§ 127. Циклы парогазовых установок

Увеличение КПД газовых турбин ограничивается в связи с невозможностью увеличения температуры рабочего тела, поступающего в турбину, выше 970—1070 К, а их единичная мощность — из-за возрастающей затраты энергии на собственные нужды. Первое ограниче-

ние устранить сложно из-за отсутствия в настоящее время термически прочных и стойких металлов, а второе — может быть снято полностью или частично добавлением к продуктам сгорания высокоэнтальпийного вещества, приводящего к общему увеличению энтальпии рабочего тела, или применением установок с двумя турбинами, причем одна газоводная, а другая с высокоэнтальпийным рабочим телом (водой).

Газотурбинные установки, работающие с рабочим телом, состоящим из смеси пара и газа, или использующие в тепловой схеме станции газ и пар, называются **парогазовыми установками**, а их циклы — парогазовыми.

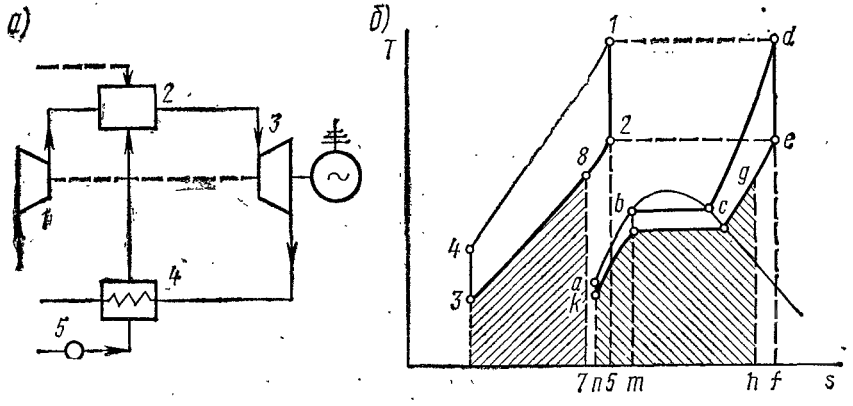

Рис. 143. Парогазовая энергетическая установка со смешанным рабочим телом: *а* — схема; *б* — цикл на *sT*-диаграмме

Впервые идея создания энергетической установки с двумя рабочими телами (водяной пар и продукты сгорания — газы), смешиваемыми перед подачей в турбину, была высказана в конце прошлого столетия русским инженером П. Д. Кузьминским. Впоследствии эта идея вновь возродилась в работах Сибирского отделения АН СССР.

Сжатый воздух в таких установках из компрессора *1* (рис. 143) направляется в камеру сгорания *2*, куда насосом *5* через регенеративный подогреватель *4* подается химически очищенная вода. В конце камеры сгорания происходит смешение горячих продуктов сгорания (газов) и регенеративно подогретой воды. Таким образом, камера сгорания *2* выполняет две функции: сжигание топлива и смешение продуктов сгорания с водой. Образовавшаяся при этом парогазовая смесь из камеры сгорания *2* поступает в турбину *3*, а затем через регенеративный подогреватель *4* выбрасывается в атмосферу или направляется в специальный конденсатор. Произведенный впрыск воды в продукты сгорания камеры *2* снижает температуру газов до приемлемых значений и повышает удельную энтальпию рабочего тела.

Парогазовый цикл можно представить в виде совокупности двух циклов — газовоздушного и парового (рис. 143, *б*). Полезная удельная работа всей установки определяется суммой пл. парового *a-b-c-d-e-k* (l) и газового *1-2-3-4* ($l_{газ}$) циклов. Указанные циклы постро-

ены для 1 кг продуктов сгорания и a кг водяного пара. Если $m_{п.в}$ — масса водяного пара, а $m_{газ}$ — масса продуктов сгорания, то их отношение $m_{п.в}/m_{газ} = d$ называется относительным расходом пара. Пусть в регенеративном подогревателе вода нагревается до температуры кипения, тогда необходимую для этого удельную теплоту можно представить пл. *abmn*. Она отбирается от отработавшего рабочего тела, состоящего из паровой и газовой составляющих. В *sT*-диаграмме удельная теплота, отданная газовой составляющей, изображается пл. *2578*, а паровой составляющей — пл. *efhg*. В сумме

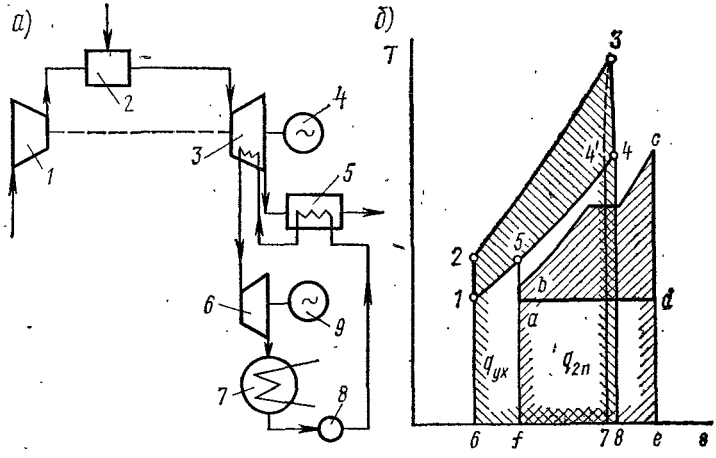

Рис. 144. Парогазовая энергетическая установка с разделенным рабочим телом:

а — схема; *б* — цикл на *sT*-диаграмме

эти две площади равны пл. *abmn*, т. е. удельной теплоте, затраченной на подогрев воды. Общая подведенная теплота в парогазовом цикле слагается из подведенной теплоты газовой составляющей $q_{1\,газ}$ (пл. *1564*) и паровой составляющей $q_{1\,пар}$ (пл. *mbdf*), поэтому термический КПД парогазового (двойного) цикла можно определить в виде отношения

$$\eta_t = (l_{газ} + dl_{пар})/(q_{1\,газ} + dq_{1\,пар}),$$

где $l_{газ}$ и $dl_{пар}$ — удельная работа соответственно газового и парового циклов; $q_{1\,газ}$ и $dq_{1\,пар}$ — затраченная теплота в газовом и паровом циклах.

В период освоения циклов с раздельными рабочими телами было опробовано и осуществлено несколько различных тепловых схем. Наиболее эффективной оказалась схема, в которой паровой цикл по отношению к газовому циклу явился полностью утилизационным. В такой схеме паровая часть установки работает без дополнительной затраты топлива. Такая установка (рис. 144, *а*) состоит из высокотемпературной газовой турбины *3* с потребителем *4* котла-утилизатора *5* и паровой турбины *6* с потребителем *9*. Из компрессора *1* сжатый воз-

дух подается в камеру сгорания *2*, где в результате сгорания топлива образуется рабочее тело со средней температурой 1370—1570 К. Такая высокая температура рабочего тела, поступающего в турбину *3*, требует охлаждения лопаточного аппарата. Охлаждающее устройство в этой схеме одновременно является пароперегревателем паровой части схемы. В нем перегревается пар, поступающий из котла-утилизатора *5*. Из пароперегревателя пар идет в паровую турбину *6*, которая, как и газовая, совершает полезную работу. Отработавший пар из турбины *6* через конденсатор *7* насосом *8* вновь подается в котел-утилизатор *5*. Электрический КПД такой установки, работающей по такой схеме, достигает 50% и более.

Представление о термическом КПД парогазотурбинной установки можно получить с помощью *sT*-диаграммы (рис. 144, *б*). Подводимая удельная теплота в рассматриваемом цикле определяется удельной теплотой газовой части цикла $q_{1\,газ}$ (пл *6238*). Полезная работа всей установки определяется суммой полезной работы $l_{газ}$ газового цикла (пл. *1234*) и работы $l_{пар}$ парового цикла (пл. *abcd*). Подведенная теплота парового цикла (пл. *fbce*) в рассматриваемой схеме складывается из теплоты уходящих газов, поступающих в котел-утилизатор (пл. *4'7f5*), и теплоты, затраченной на перегрев пара при охлаждении лопаток турбины (пл. *3874'*).

Термические потери теплоты цикла изображены пл. *15f6* (теплота газов, уходящих из котла-утилизатора) и пл. *fade* (теплота, теряемая паром в конденсаторе). С учетом рассмотренного термодинамический КПД цикла определится отношением $\eta_t = (l_{газ} + dl_{пар})/q_{1\,газ}$.

§ 128. Анализ работы тепловых машин

Термодинамика, являясь физической дисциплиной, базируется на трех опытных законах и охватывает широкий круг физических явлений, в которых участвует теплота. Поэтому методы термодинамики широко используются при изучении работы реальных тепловых машин и установок.

Анализ циклов тепловых машин сделан при ряде упрощающих предпосылок, что позволяло получать простые аналитические зависимости и выявлять влияние тех факторов, которые определяют экономичность и эффективность работы тепловых машин. Анализ циклов служит иллюстрацией применения одного из методов термодинамического исследования — метода круговых процессов. Исторически этот метод возник из необходимости анализа работы поршневых машин и является более ранним методом термодинамических исследований. Метод циклов может быть применен для решения практически любой термодинамической задачи. Однако при этом всякий раз приходится составлять соответствующий цикл. Точность решения задачи зависит от выбора цикла, хотя сам подбор цикла является в определенной степени искусственным.

Стремление учесть зависимость теплоемкости от температуры, изменения состава рабочего тела и наличия потока вещества, что имеет место практически в каждой тепловой машине, привело к тому, что

для термодинамического анализа работы тепловых машин стал достаточно широко применяться другой метод — метод термодинамических функций.

Работу всех типов тепловых машин можно проанализировать с единых позиций, если использовать свойства открытой неизолированной системы (так в термодинамике называют системы, в которых вещество при изменении состояния может пересекать границы системы). Для открытой системы, способной, кроме того, обмениваться с окружающей средой теплотой и работой, уравнение первого закона термодинамики может быть записано в виде

$$\delta Q = E_2 - E_1 - (u + pv + w^2/2 + z)\delta m + \delta L,$$

или с учетом зависимости (48)

$$\delta Q = E_2 - E_1 - (i + w^2/2 + z)\delta m + \delta L,$$

где δQ — бесконечно малый теплообмен рассматриваемой системы с окружающей средой; E_2, E_1 — энергия системы в конечном и начальном состояниях; i — удельная энтальпия; $w^2/2$ — удельная кинетическая энергия движения рабочего тела; z — удельная потенциальная энергия рабочего тела; δm, δL — бесконечно малые взаимодействия рассматриваемой системы с окружающей средой в виде массообмена и работы.

В общем случае энергия такой системы складывается из кинетической энергии движения системы в целом, потенциальной энергии, обусловленной положением системы в каком-либо внешнем поле (сумму вышеуказанных энергий иной раз называют внешней энергией), и внутренней энергии, являющейся суммой кинетической энергии молекулярного движения, межмолекулярной энергии взаимодействия частиц, составляющих систему, внутримолекулярной химической энергии (табл. 12), энергии электронного возбуждения, внутриядерной лучистой энергии, гравитационной энергии и т. д.

Если учитываются все вышеперечисленные слагаемые внутренней энергии (энтальпии), то она называется полной внутренней энергией (полной энтальпией, табл. 13).

При установившемся состоянии внутренняя энергия системы не меняется ($E_2 = E_1$), поэтому для удельных величин

$$q = (i_2 + w_2^2/2 + z_2) - (i_1 + w_1^2/2 + z_1) + l. \qquad (706)$$

Полученное уравнение может применяться и в том случае, когда состояния рабочего тела во всех точках открытой системы периодически и одновременно становятся идентичными предшествующим состояниям в тех же точках. Таким образом, уравнение (706) применимо как к турбинам, так и к поршневым двигателям. С его помощью можно также анализировать работу отдельных агрегатов тепловой установки (рис. 145).

Производство теплоты для промышленных и бытовых целей в большинстве случаев основано на процессе горения, т. е. на химической реакции между окислителем и горючим. Для оценки такого теплового источника необходимо определить максимальное количество теплоты, которое может быть получено в результате сгорания топлива.

Таблица 12

Вещество	Состояние вещества	Химическая формула	Химическая энергия при 293 К	
			удельная, Дж/моль	удельная, кДж/кг
Углерод*	Твердый графит	C	0	0
Водород*	Газ	H_2	0	0
Кислород*	»	O_2	0	0
Азот*	»	N_2	0	0
Углекислый газ	»	CO_2	—393787	—8960
Вода	Пар	H_2O	—241706	—13440
Оксид углерода (II)	Газ	CO	—110620	—3957
Гидроксильная группа	»	OH	+42121	+2491
Оксид азота (II)	»	NO	+90439	+3015
Атомарный водород	»	H	+218226	+218226
Атомарный кислород	»	O	+247787	+15492
Атомарный азот	»	N	+354178	+25289
Азотная кислота	Жидкость	HNO_3	—174430	—2772
Перекись водорода	»	H_2O_2	—189252	—5569
Оксид азота (IV)	»	N_2O_4	+51081	+5548
Этиловый спирт	»	C_2H_5OH	—275923	+5987
Анилин	»	$C_6H_5H_2$	+29686	+318
Гидразингидрат	»	$(NH_2)_2H_2O$	—264409	—5284
Метиловый спирт	»	CH_3OH	—252225	—7892

* Химическая энергия углерода, водорода, кислорода и азота при указанных условиях в данной системе отсчета условно принимается равной нулю.

Потоки воздуха и топлива входят в установку практически при давлении и температуре атмосферы и покидают ее при атмосферном давлении. Изменение состояния, претерпеваемое потоком воздух — топливо, когда он служит источником теплоты, является установившимся процессом, в ходе которого работа через границы потока обычно не передается ($l = 0$). Скорость на входе в установку примерно равна скорости на выходе из нее ($w_1 = w_2$), а изменением потенциальной энергии можно пренебречь ($z_1 = z_2$), поэтому в соответствии с уравнением (706)

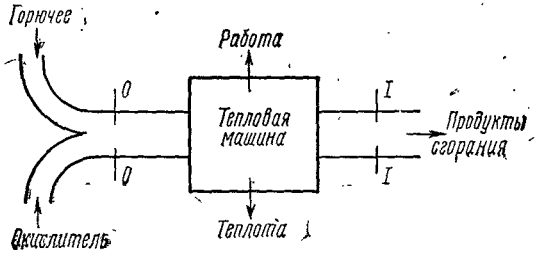

Рис. 145. Схема теплосиловой установки

$$-q = i_0 - i_1,$$

где i_0 — полная удельная энтальпия входящего потока; i_1 — полная удельная энтальпия уходящего потока.

Для того чтобы q было максимальным, температура в сечениях *0—0* и *1—1* (рис. 145) должна быть одинаковой, а удельная энтальпия уходящего потока — минимальной. Это соответствует состоянию

полного сгорания топлива. На основании изложенного процесс получения теплоты можно оценить отношением

$$\eta_q = |q|/|i_0 - i_{min}|,$$

где η_q — КПД установки для получения теплоты; q — удельная теплота, полученная от рабочего тела.

Эффективность получения работы оценивается отношением

$$\eta_e = l/(i_0 - i_{min}),$$

где η_e — КПД теплового двигателя; l — удельная работа установки, полученная от рабочего тела.

На практике разность $i_0 - i_{min}$ часто заменяют теплотой сгорания топлива.

В соответствии с формулой (445) максмальная удельная работа установки (рис. 145) при сгорании топлива может быть выражена в виде разности

$$l_{max} = G_0 - G_{min},$$

где G_0 — удельная свободная энтальпия (52) потока горючее — окислитель при давлении и температуре окружающей среды; G_{min} — минимум величины G-i-Ts при тех же давлении и температуре.

Система является вполне стабильной при заданных давлении и температуре, если G минимальна. Как известно, наиболее стабильным состоянием рассматриваемой системы, состоящей из смеси окислителя и горючего (при давлении и температуре атмосферы), является состояние, при котором весь углерод топлива входит в состав CO_2, а весь водород топлива — в H_2O при условии, что в системе имеется достаточное количество окислителя, обеспечивающего полное сгорание топлива. Для этого состояния системы по имеющимся табличным значениям G и составу продуктов сгорания подсчитывают G_{min}. Вычитая G_{min} из G_0, соответствующей первоначальному состоянию, определяют максимальную удельную полезную работу.

Таблица 13

T, K	i, Дж/моль										
	CO_2	H_2O	CO	OH	NO	H_2	O_2	N_2	H	O	N
300	—393 530	—241 721	—110 432	42 322	90 628	196	200	199	218 208	247 799	358 372
500	—385 295	—234 840	—104 551	48 236	96 646	6 029	6 235	6 061	222 368	242 105	362 532
1000	—360 176	—215 653	—88 782	63 188	112 816	20 836	22 867	21 620	232 768	262 629	372 932
1500	—331 801	—193 616	—71 608	79 111	130 339	36 457	40 779	38 583	243 169	273 073	383 333
2000	—301 929	—169 322	—53 700	96 074	148 502	53 135	59 383	56 335	253 569	283 496	393 734
2500	—271 219	—143 571	—35 400	113 805	167 004	70 093	78 572	74 520	263 970	293 921	404 143
3000	—239 951	—116 890	—16 863	132 082	185 719	88 941	98 310	92 971	274 370	304 373	414 593
3500	—208 271	—89 596	—1 840	150 776	204 595	107 750	118 532	111 601	284 771	314 885	425 155
4000	—176 266	—61 896	—20 660	169 800	223 601	127 077	139 154	130 364	295 171	325 489	435 928

В качестве примера ниже рассматривается работа паросиловой установки, схема которой представлена на рис. 127.

Удельная работа $l_т$ турбины определяется уравнением $l_т = i_1 - i_2$, которое является универсальным и пригодным для необратимых процессов и может применяться для определения работы реальных машин.

Удельную работу $l_{нас}$, расходуемую на питательный насос (с удельным объемом воды v'), определим по формуле

$$l_{нас} = \int_3^4 v' dp = v' (p_4 - p_3) = \Delta i_{3-4}.$$

Полезная удельная работа установки $l_у$ представляет собой разность работы паровой турбины $l_т$ и питательного насоса:

$$l_у = l_т - |l_{нас}| = i_1 - i_2 - \Delta i_{3-4}.$$

В большинстве случаев $l_{нас}$ мала по сравнению с $l_т$ и поэтому значением $l_{нас}$ обычно пренебрегают.

Удельная теплота, сообщаемая пару в котле и пароперегревателе, $q_1 = i_1 = i_4$ (где i_1 — удельная энтальпия перегретого пара при p_1 и T_1 и i_4 — удельная энтальпия конденсата после насоса).

Удельная теплота, отдаваемая в конденсаторе, определяется разностью: $q_2 = i_2 - i_3$ (где i_2 — удельная энтальпия отработанного пара; i_3 — удельная энтальпия конденсата до насоса).

Термический КПД установки определяется отношением

$$\eta_t = (q_1 - q_2 - l_{нас})/q_1 = (i_1 - i_2 + i_3 - i_4)/(i_1 - i_4).$$

Подобный анализ с использованием тепловых свойств реального рабочего тела можно провести для любого типа тепловой машины, будь то двигатель, компрессор или холодильная установка. Так, например, если совершенство процесса сжатия в компрессоре *3* (см. рис. 105, *а* и 106) газотурбинной установки со сгоранием при $p =$ $=$ const оценивается адиабатным КПД компрессора $\eta_{ад} = 0{,}80 \div$ $\div 0{,}85$, показывающим отношение работы адиабатного сжатия $l_{ад}$ к действительной работе компрессора $l_к$, то удельная работа компрессора $l_к = l_{ад}/\eta_{ад} = (i_1 - i_2)/\eta_{ад}$.

Процесс подвода теплоты q_1 в камере сгорания можно принять изобарным, так как отношение давления в конце процесса горения топлива к давлению в начале горения составляет всего 0,94—0,96. Значение q_1 отлично от удельной теплоты сгорания топлива на 2—4% и оценивается коэффициентом полноты сгорания $\xi_{к.с} = 0{,}96 \div 0{,}98$, поэтому $q_1 = (i_1 - i_2)/\xi_{к.с}$. Действительная удельная работа расширения газа в турбине $l_т = (i_4 - i_5)\eta_и$, где $\eta_и$ — относительный КПД турбины (0,85—0,90), являющийся отношением действительной работы турбины к адиабатной работе расширения.

Таким образом, эффективная удельная работа газотурбинной установки равна разности удельных работ турбины $l_т$ и компрессора $l_к$:

$$l_у = l_т - l_к = (i_4 - i_5)\eta_и - (i_2 - i_1)/\eta_{ад},$$

а ее эффективная мощность

$$N_у = \frac{l_у M_в}{3600} = \frac{M_в}{3600}\left[(i_4 - i_5)\eta_и - \frac{i_2 - i_1}{\eta_{ад}}\right],$$

где $M_в$ — расход воздуха через двигатель, кг/ч.

Эффективный КПД газотурбинной установки

$$\eta_e = l_у/Q_н^р = (i_4 - i_5)\eta_п/Q_в^р - (i_2 - i_1)/(Q_н^р \eta_{ад}).$$

В жидкостных ракетных двигателях (см. рис. 120, 121) удельная работа насоса

$$l_{нас} = v(p_{2'} - p_{1'}) = i_{2'} - i_{1'},$$

где v — удельный объем топлива; $p_{2'}$ — давление топлива после насосов; $p_{1'}$ — давление топлива на входе в насосы; $i_{2'}$, $i_{1'}$ — удельные энтальпии топлива после и до насоса соответственно.

Удельная теплота, подведенная к рабочему телу в камере сгорания при $p = \text{const}$,

$$q_1 = Q_в^р \xi_{к.с} = i_3 - i_{2'},$$

где $Q_п^р$ — удельная теплота сгорания топлива (горючее + окислитель); $\xi_{к.с}$ — КПД камеры сгорания ($\xi_{к.с} = 0{,}9 \div 0{,}95$); i_3 — полная удельная энтальпия топлива при температуре в камере сгорания $T_{к.с}$; $i_{2'}$ — полная удельная энтальпия продуктов сгорания при $T_{к.с}$.

Если $w_1 \approx 0$ (скоростью впрыска топлива можно пренебречь), то скорость рабочего тела на выходе из сопла в соответствии с уравнением (575) для изоэнтропного расширения ($s_3 = s_4$) может быть определена по соотношению (576).

На основании теоремы импульсов суммарный (полный) импульс ракетного двигателя равен $J = Pt = mw_2 - mw_1$, поэтому при $w_1 \approx \approx 0$ теоретическая тяга

$$P = mw_2/t,$$

где m — масса топлива в баках; t — время работы двигателя.

Удельная тяга составляет $P_{уд} = w_2$. Реальная удельная тяга $P_{р.уд} = P_{уд}\varphi$, где φ — коэффициент удельной тяги, $\varphi = 0{,}9 \div 0{,}95$.

Аналогичным методом может быть проанализирована работа поршневого двигателя внутреннего сгорания с помощью уравнения (706). Пренебрегая теплопередачей через стенки цилиндра и изменением кинетической и потенциальной энергий во впускном и выхлопном трубопроводах, имеем $l_{уд} = i_1 - i_2$, где $l_{уд}$ — удельная работа установки за цикл; i_1 и i_2 — полные удельные энтальпии рабочей смеси во впускном и выпускном трубопроводах, подсчитанные в виде суммы $i_m = \sum_{k=1}^{k=n} g_k i_k$ для состава смеси: C/12 кмоль CO_2; H/2 кмоль H_2O; $0{,}79\alpha L_0$ кмоль N_2; $0{,}21\ L_0\ (\alpha - 1)$ кмоль O_2.

Подведенная теплота обычно отождествляется с теплотой сгорания топлива, поэтому термический КПД $\eta_t = (i_1 - i_2)/q_н^р$.

Таким образом, используя термодинамические функции и свойства открытой системы, можно проанализировать работу всех основных типов тепловых машин.

Глава XXII
ОБРАТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ ТЕПЛОВЫХ МАШИН

§ 129. Понятие об обратных термодинамических циклах. Обратный цикл Карно

Обратными называются термодинамические циклы, в которых подвод теплоты к термодинамической системе происходит при более низкой температуре рабочего тела, чем отвод теплоты (рис. 146, *а*, *б*, *в*).

Следовательно, для осуществления обратного цикла необходимо иметь в окружающей среде по крайней мере два тела с различными температурами: тело с низкой температурой служит источником теплоты для термодинамической системы, а тело с высокой температурой воспринимает теплоту от рабочего тела и служит, таким образом, приемником теплоты. Процессу подвода теплоты к рабочему телу на sT-диаграмме соответствует линия процесса A-B-C, в ходе которого энтропия рабочего тела возрастает на ΔS_{AC}. Температура источника теплоты, вообще говоря, может изменяться в ходе этого процесса, оставаясь, однако, все время выше температуры рабочего тела на бесконечно малую величину (чтобы процесс A-B-C был равновесным).

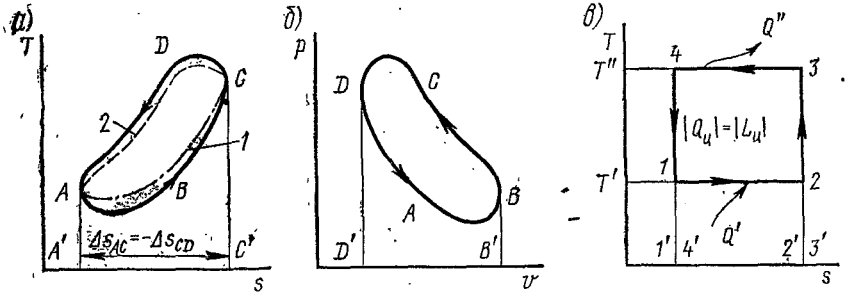

Рис. 146. Схема обратного термодинамического цикла:
а — на sT-диаграмме: *1* — температура источника теплоты; *2* — температура приемника теплоты; *б* — на vp-диаграмме; *в* — обратный цикл Карно

Линия C-D-A изображает процесс отвода теплоты от рабочего тела к приемнику теплоты в окружающей среде, температура которого должна быть в течение всего этого процесса ниже температуры рабочего тела также на бесконечно малое значение.

Количество теплоты, полученной рабочим телом от источника, эквивалентно пл. $A'ABCC'$ на sT-диаграмме, а количество теплоты, отданной рабочим телом приемнику, — пл. $A'ADCC'$. Поскольку абсолютные изменения энтропии в процессах отвода и подвода теплоты должны быть одинаковыми, а отвод происходит при более высокой температуре, то количество отведенной от рабочего тела теплоты оказывается в обратном цикле больше количества подведенной теплоты.

Если абсолютное значение отведенной теплоты Q'', абсолютное значение подведенной теплоты Q' и суммарное (итоговое) количество теплоты за весь цикл $Q_ц$, то $Q' < Q''$ и $Q_ц = Q' - Q'' < 0$.

Таким образом, термодинамическая система, совершающая обратный цикл, отдает в окружающую среду энергию в форме теплоты.

Согласно первому закону термодинамики, записанному для кругового процесса, $\Delta U_ц = Q_ц - L_ц = 0$, откуда $L_ц = Q_ц$ и $L_ц < 0$.

Это значит, что термодинамическая система, совершающая обратный цикл A-B-C-D-A, потребляет из окружающей среды энергию в форме работы. Вследствие этого в обратных циклах процессы расширения рабочего тела должны происходить при более низком давлении, чем процессы сжатия (рис. 146, *б*). Так как $|L_{сж}| > L_{асш}$, то недостаток работы в количестве, равном $|L_ц|$, должен быть восполнен от внешнего «источника» работы.

Важнейшими особенностями обратных циклов являются отнятие с помощью термодинамической системы теплоты в количестве Q' от менее нагретого тела в окружающей среде и передача теплоты в количестве Q'' более нагретому телу. При этом более нагретое тело получает теплоты больше, чем отдает менее нагретое, на суммарную работу цикла $Q'' = Q' + |L_ц|$.

В соответствии со вторым законом термодинамики такой процесс, невозможный при непосредственном тепловом контакте тел с различными температурами, становится возможным лишь за счет затраты механической или немеханической работы либо перехода необходимого количества теплоты с высокого температурного уровня на более низкий, как, например, при работе абсорбционных машин.

Указанная особенность обратных циклов используется по-разному в зависимости от назначения тепловых машин, работающих по таким циклам.

Как и в случае прямых циклов, наиболее совершенным обратным циклом является цикл Карно, т. е. цикл, состоящий из двух равновесных изотермных и двух равновесных адиабатных процессов (рис. 146, *в*). В обратном цикле Карно рабочее тело термодинамической системы в процессе *1-2* получает теплоту в количестве Q' от источника теплоты, имеющего температуру T'. Количество полученной теплоты эквивалентно пл. *1'122'*. Затем в результате адиабатного сжатия в процессе *2-3* температура тела повышается до температуры, на бесконечно малое значение, превышающее температуру T'' приемника теплоты в окружающей среде. Это дает возможность произвести отвод теплоты от рабочего тела к приемнику теплоты в равновесном изотермном процессе *3-4*. Количество теплоты Q'', передаваемое при этом окружающей среде, эквивалентно пл. *1'432'*. В последующем процессе равновесного адиабатного расширения рабочего тела *4-1* его температура вновь понижается до температуры низшего источника теплоты T', после чего цикл повторяется. В процессах *4-1* и *1-2* рабочее тело совершает некоторую работу, а в процессах *2-3* и *3-4* требуется подвод работы для сжатия рабочего тела. Итоговое количество энергии, под-

водимой в цикле в форме работы, эквивалентное пл. *1234*, передается приемнику теплоты в форме теплоты вместе с энергией, полученной в форме теплоты от источника теплоты $|L_ц| = |Q_ц|$.

§ 130. Разновидности обратных термодинамических циклов и показатели их эффективности

В зависимости от назначения обратных циклов приемниками и источниками теплоты в окружающей среде являются различные конкретные тела, а для оценки эффективности циклов используются различные показатели.

Наиболее часто обратные циклы рассматриваются применительно к холодильным машинам, тепловым насосам, термотрансформаторам. Назначением холодильного цикла является передача теплоты от тела, имеющего температуру более низкую, чем температура самого холодного тела в окружающей среде. Такой процесс называется искусственным охлаждением. Искусственный холод уже с середины XIX в. широко применяется для длительного хранения пищевых продуктов. В современной технике искусственное охлаждение используется для получения сжиженных газов, замораживания водонасыщенных грунтов при земляных работах, термической обработке материалов, находит применение в медицине и т. д.

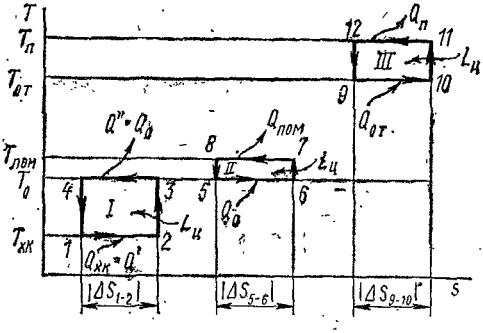

Рис. 147. Разновидности обратных термодинамических циклов:

I — холодильный цикл Карно; *II* — цикл Карно для отопительного теплового насоса; *III* — цикл теплового насоса для утилизации низкотемпературной теплоты

Устройства, в которых обратный цикл используется для искусственного охлаждения, называют холодильными машинами. На рис. 147 показан холодильный цикл Карно (*I*) *1-2-3-4* применительно к случаю, когда приемником теплоты является естественная окружающая среда, имеющая температуру T_0. Полезным эффектом холодильного цикла является количество теплоты $Q_{х.к}$, которое рабочее тело холодильной машины (хладоагент) отбирает от охлаждаемых предметов (от холодильной камеры), имеющих температуру $T_{х.к} < T_0$. Это количество теплоты называют холодопроизводительностью цикла.

Энергия, равная сумме холодопроизводительности и затраченной работы цикла: $Q'' = Q_{х.к} + |L_ц|$, передается окружающей (естественной) среде (в конечном счете атмосферному воздуху), температура которой $T' = T_0 > T_{х.к}$.

Эффективность холодильного цикла выражается холодильным коэффициентом — отношением полезного эффекта (хо-

лодопроизводительности) к затраченному эффекту, в данном случае работе цикла:

$$\varepsilon_{\text{х}} = Q_{\text{х.к}}/|L_{\text{ц}}| = Q_{\text{х.к}}/(Q'' - Q_{\text{х.к}}). \qquad (707)$$

По сравнению со всеми другими циклами равновесный обратимый цикл Карно обладает наибольшим значением холодильного коэффициента в заданном интервале температур холодильной камеры $T_{\text{х.к}}$ и окружающей среды T_0:

$$\overline{\varepsilon_{\text{х.к}}} = \frac{T_{\text{х.к}}|\Delta S_{1-2}|}{T_0|\Delta S_{1-2}| - T_{\text{х.к}}|\Delta S_{1-2}|} = \frac{T_{\text{х.к}}}{T_0 - T_{\text{х.к}}} = \frac{1}{T_0/T_{\text{х.к}} - 1}. \qquad (708)$$

Холодильный коэффициент резко уменьшается при увеличении перепада температур между окружающей средой и охлаждаемым объектом. Так, например, расчеты показывают, что отнятие от охлаждаемого объекта теплоты при температуре жидкого гелия требует затраты работы в 667 раз больше, чем при температурах, близких к комнатным (например, при кондиционировании воздуха в бытовых и производственных помещениях в условиях жаркого климата).

В действительных холодильных циклах (характеризующихся большей или меньшей неравновесностью термодинамических процессов, а также наличием потерь от трения в механизмах машины, необратимости процессов теплообмена и др.) холодопроизводительность всегда меньше, а затраты работы больше, чем в равновесном обратном цикле Карно. Действительный холодильный коэффициент любого реального холодильного цикла, как правило, значительно ниже теоретического холодильного коэффициента.

Тепловым насосом называют машину, работающую по обратному термодинамическому циклу и предназначенную для передачи более нагретому телу теплоты, отбираемой от менее нагретого (за счет затраты работы цикла).

В этом случае полезным эффектом является теплота, передаваемая на более высокий температурный уровень. Примером использования теплового насоса может служить так называемое динамическое отопление, предложенное В. Томсоном (Кельвином) еще в 1852 г., но реализованное лишь в 30-е годы XX в. В этом случае источником теплоты при низкой температуре служит естественная окружающая среда, например наружный воздух, имеющий температуру $T' = T_0$ более низкую, чем температура отапливаемого помещения $T_{\text{пом}}$. Приемником теплоты при более высокой температуре является воздух в отапливаемом помещении. За счет затраты работы цикла $|L_{\text{ц}}|$, выражаемой пл. *5678* (рис. 147), отапливаемому помещению передается теплота, равная сумме теплоты $Q' = Q_0$, отнятой у наружного воздуха, и работы цикла $|L_{\text{ц}}|$. Эффективность обратного отопительного цикла характеризуется значением отопительного коэффициента, представляющего собой отношение полезного эффекта — теплоты, передаваемой отапливаемому помещению, — к затраченному эффекту — работе цикла:

$$\varphi_t = Q''/|L_{\text{ц}}| = (Q_0 + |L_{\text{ц}}|)/|L_{\text{ц}}|. \qquad (709)$$

В случае равновесного обратного цикла Карно теоретический отопительный коэффициент выражается соотношением

$$\varphi_{tK} = \frac{T_{пом} \mid \Delta S_{5-6}}{(T_{пом} - T_0) \mid \Delta S_{5-6} \mid} = \frac{T_{пом}}{T_{пом} - T_0} = \frac{1}{1 - T_0/T_{пом}}. \quad (710)$$

Так как предполагается, что $T_0 < T_{пом}$, то отопительный коэффициент положителен и всегда больше единицы. Например, при температуре наружного воздуха 0° С и температуре помещения 25° С отопительный коэффициент обратного цикла Карно составляет около 12. Практические значения отопительного коэффициента за счет отличия реальных циклов от цикла Карно и наличия разного рода потерь равны 2—7.

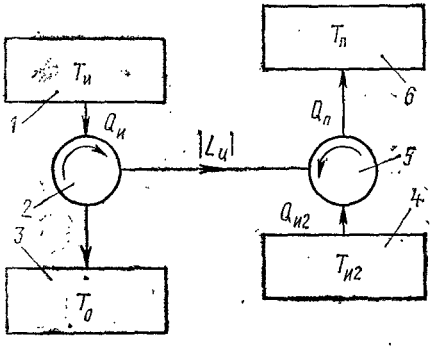

Рис. 148. Принципиальная схема термотрансформатора:

1 — «силовой» источник теплоты; 2 — машина-двигатель (источник работы); 3 — окружающая природная среда; 4 — источник трансформируемой теплоты; 5 — машина — тепловой насос (потребитель работы); 6 — потребитель теплоты

Другим применением тепловых насосов является утилизация так называемой отбросной теплоты различных технологических и силовых установок (цикл Карно *9-10-11-12* на рис. 147). При этом теплоту $Q' = Q_{от}$, отбираемую при охлаждении готового продукта, уходящих дымовых газов и других теплоносителей, имеющих температуру $T_{от} > T_0$, передают с помощью теплового насоса потребителю, имеющему несколько более высокую температуру $T_п > T_{от}$, например, в реактор, где идет химическая реакция получения продукта. Потребитель получает теплоту $Q'' = Q_п = Q_{от} + L_ц$. В этих случаях для коэффициента (709) эффективности цикла вместо термина «отопительный коэффициент» применяют термин «коэффициент преобразования».

Термотрансформаторами (или трансформаторами теплоты) называют устройства, предназначенные для переноса теплоты с одного уровня на другой и сочетающие в себе прямой и обратный термодинамические циклы. Если циклы составлены из равновесных процессов, то такой перенос осуществляется обратимо, т. е. без потери работоспособности переносимой теплоты.

В общем случае термотрансформатор (рис. 148) может работать с двумя источниками теплоты: «силовой» источник *1* с температурой $T_и$ служит для совершения прямого цикла и получения работы, а «тепловой» источник *4* с температурой $T_{и2}$ поставляет основное количество теплоты, подлежащей трансформации, т. е. переносу на другой температурный уровень. В конкретных схемах источник *4* может отсутствовать, в этих случаях трансформируемая теплота отбирается от силового источника ($T_{и2} = T_1$) или от окружающей среды ($T_{и2} = T_0$).

Во всех случаях трансформации теплоты полезным эффектом является теплота $Q_п$, полученная потребителями, а затраченным эффектом — количества теплоты $Q_и$ и $Q_{и2}$, подведенные к термотрансформатору от источников, имеющих температуры $T_и$ и $T_{и2}$ более высокие, чем температура окружающей среды T_0.

Эффективность циклов термотрансформатора характеризуется значением коэффициента преобразования теплоты для термотрансформатора, определяемого в виде отношения

$$\psi = Q_п / (Q_и + Q_{и2}). \quad (711)$$

Если вторым источником теплоты служит окружающая природная среда, то отбираемая от нее теплота Q_0 не учитывается в затратах.

Наибольшая термодинамическая эффективность циклов термотрансформации достигается в том случае, когда как прямой, так и обратный циклы термотрансформатора являются обратимыми циклами Карно (рис. 149). Чтобы определить значение коэффициента преобразования для этого случая, необходимо теплоты выразить через абсолютные значения изменения энтропии в прямом $\Delta S_{пр}$ и обратном $\Delta S_{об}$ циклах и через соответствующие температуры. В этом случае $Q_п = T_п \Delta S_{об}$; $Q_и = T_и \Delta S_{пр}$; $Q_{и2} = T_{и2} \Delta S_{об}$. Тогда

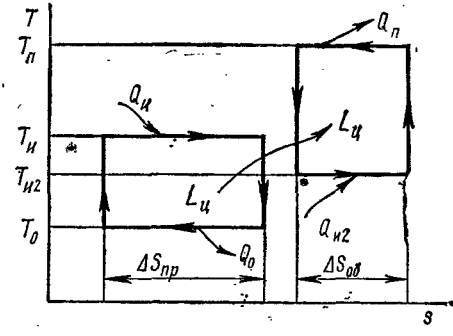

Рис. 149. Циклы Карно для повысительного трансформатора

$$\psi_К = \frac{Q_п}{Q_и + Q_{и2}} = \frac{T_п \Delta S_{об}}{T_и \Delta S_{пр} + T_{и2} \Delta S_{об}} = \frac{T_п}{T_и \Delta S_{пр}/\Delta S_{об} + T_{и2}}. \quad (712)$$

Так как $L_ц$ в прямом и обратном циклах равны по абсолютному значению, то

$$\Delta S_{пр}/\Delta S_{об} = (T_п - T_{и2})/(T_и - T_0). \quad (713)$$

Подстановка отношения (713) и (712) дает

$$\psi_К = \frac{T_п}{T_и} \frac{T_и - T_0}{T_п - T_{и2} T_0/T_и} = \frac{1 - T_0/T_и}{1 - T_0 T_{и2}/(T_и T_п)}. \quad (714)$$

Если трансформируемая теплота отбирается от окружающей среды и не входит в знаменатель выражения (711), то

$$\psi_К = T_п (T_и - T_0)/[T_и (T_п - T_0)]. \quad (715)$$

При $T_{и2} < T_п$ (рис. 149) происходит трансформация температурного потенциала теплоты к более высокому значению, в результате чего за счет затраты большего количества низкопотенциальной теплоты можно получить меньше теплоты более высокого потенциала. Трансформатор, передающий теплоту на более высокий температур-

ный уровень, называется повысительным термотрансформатором. Коэффициент преобразования повысительного термотрансформатора меньше единицы.

При $T_{и2} = T_и > T_п$ (рис. 150) происходит обратимая передача теплоты на более низкий температурный уровень. Такие термотрансформаторы называют понизительными. Коэффициент преобразования теплоты для понизительных термотранформаторов больше единицы, т. е. потребитель получает больше теплоты, чем ее отдает источник. Дополнительное количество теплоты передается потребителю от окружающей среды в обратном цикле теплового насоса.

Имеются также схемы расщепляющих термотрансформаторов, когда за счет теплоты источника, имеющего некоторую среднюю температуру, производится теплоснабжение различных потребителей, одни из которых имеют температуру выше (повысительная часть), а другие — ниже, чем у источника теплоты (понизительная часть термотрансформатора).

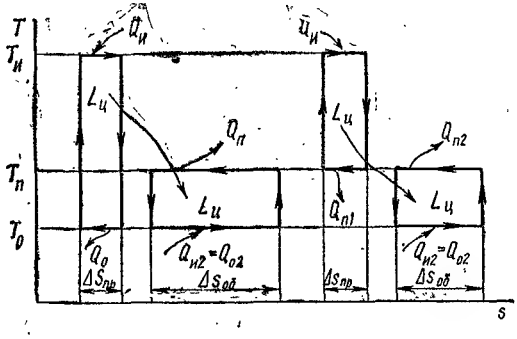

Рис. 150. Циклы Карно для понизительных термотрансформаторов с одинаковыми значениями коэффициента преобразования

Техническая реализация термотрансформаторных схем оказывается экономически наиболее целесообразной, если имеются источники дешевой теплоты при температуре, незначительно отличающейся от температуры потребителей теплоты. Такими источниками являются, например, отходящие газы технологических печей или двигателей, горячая, но загрязненная в производстве воды (так называемые вторичные тепловые ресурсы), геотермальные воды и т. п. Обычно при этом располагаемый температурный перепад между таким источником теплоты и окружающей средой недостаточен для создания экономичного теплового двигателя. В таких случаях как прямой, так и обратный циклы термотрансформатора целесообразно осуществлять в так называемых абсорбционных установках.

§ 131. Газовые холодильные машины

Одним из первых типов холодильных установок была газовая (воздушная) холодильная машина (рис. 151, *а*), состоящая из холодильной камеры *I*, компрессора *II*, теплообменника *III* и пневматического двигателя (детандера) *IV*. В теплообменнике *III* газ, сжатый в компрессоре *II*, охлаждается проточной водой, температура которой при этом повышается от $T'_в$ (на входе) до $T''_в$ (на выходе). Компрессор *II* всасывает газ их холодильной камеры *I* и после адиабатного сжатия *1-2* (рис. 151, *б*, *в*) подает его в теплообменник *III*. В процессе *1-2* температура рабочего тела возрастает на $T_2 - T_1$. При этом работа, за-

раченная на привод компрессора, эквивалентна пл. *a12b* (рис. 151, *б*), $T_2 > T''_в$ (рис. 151, *в*).

В изобарном процессе *2-3* газ отдает охлаждающей воде удельную теплоту q_1. Его температура и удельный объем падают, достигая значений T_3 и v_3. В детандре *IV* после адиабатного расширения *3-4* температура рабочего тела падает до T_4 более низкой, чем температура

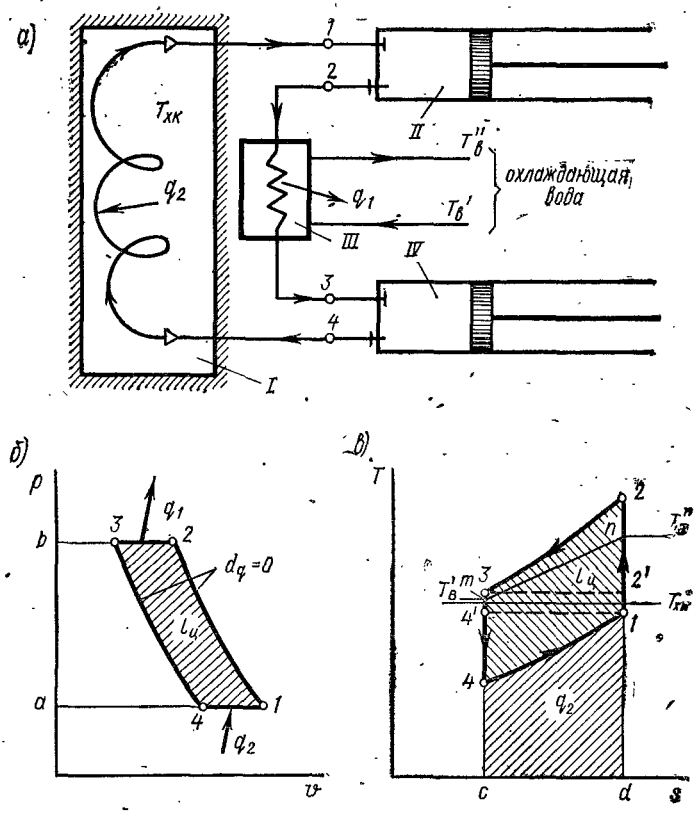

Рис. 151. Газовая холодильная машина:

а — схема; *б* — цикл газовой холодильной машины в координатах *v*, *p*; *в* — цикл газовой холодильной машины в координатах *s*, *T*

холодильной камеры $T_{х.к}$. Совершаемая при этом работа эквивалентна пл. *b34a*. Работа детандера отдается внешнему потребителю, например электрогенератору.

В холодильной камере протекает изобарный процесс *4-1*, в котором газ воспринимает от окружающей среды теплоту q_2. В этом процессе температура и удельный объем рабочего тела возрастают до значений T_1, v_1, после чего цикл повторяется.

Затраченная на цикл удельная работа эквивалентна пл. *12341*. Переданная охлаждающей воде удельная теплота q_1 измеряется пл. *c32d*

и равна $q_2 + l_ц$. Следовательно, холодильный коэффициент рассмотренного цикла

$$\varepsilon_х = \frac{q_2}{l_ц} = \frac{q_2}{q_1 - q_2} = \frac{c_p(T_1 - T_4)}{c_p(T_2 - T_3) - c_p(T_1 - T_4)} = \frac{1}{(T_2 - T_3)/(T_1 - T_4) - 1}.$$

Так как для адиабатных процессов *1-2* и *3-4* $T_2/T_1 = (p_2/p_1)^{(k-1)/k}$; $T_3/T_4 = (p_2/p_1)^{(k-1)/k}$, $T_2/T_1 = T_3/T_4$, то выражение для $\varepsilon_х$ можно представить в следующей форме:

$$\varepsilon_х = \frac{1}{T_2/T_1 - 1} = \frac{1}{T_3/T_4 - 1} = \frac{1}{(p_2/p_1)^{(k-1)/k} - 1}. \qquad (716)$$

Таким образом, чем ближе к единице отношение абсолютных температур T_2/T_1 или T_3/T_4, чем выше экономичность цикла газовой холодильной машины.

Понижение уровня температуры охлаждающей воды в теплообменнике *III* (*m-n* на рис. 151, *в*) при неизменных прочих условиях приводит к увеличению $\varepsilon_х$. Более низкие значения $T'_в$ и $T''_в$ (например, в зимнее время) позволяют понизить p_2, которое необходимо поддерживать на выходе из компрессора, а это приводит к уменьшению работы, затрачиваемой на привод компрессора. С понижением p_2 уменьшаются отношения T_2/T_1 и T_3/T_4. Чем выше требуемая температура в холодильной камере ($T_{х.к}$), тем выше температуры T_1 и T_4, больше q_2, меньше $l_ц$ и, следовательно, больше холодильный коэффициент $\varepsilon_х$.

Холодильный коэффициент $\varepsilon_х$ газовой холодильной машины существенно отличается от холодильного коэффициента обратного цикла Карно. Цикл Карно можно было бы осуществить обратимо, отнимая теплоту в холодильной камере при $T_1 = T_{х.к}$ и обратимо отдавая теплоту охлаждающей воде при $T_3 = T'_в$.

На рис. 151, *в* обратный цикл Карно *1-2-3-4-1* показан пунктиром. Сопоставляя пл. *c4'1d* пл. *c41d* и пл. *12'34'* с пл. *1234*, легко убедиться в том, что экономичность реального цикла газовой холодильной машины значительно ниже экономичности соответствующего цикла Карно. Сравним эти циклы для следующих условий: пусть циклы осуществляются в интервале температур от 291 до 265 К, при этом в цикле газовой холодильной машины $T_3 = 291$ К; $p_3 = 0{,}490$ МПа; $p_4 = 0{,}098$ МПа. В обратном цикле Карно *1-2'-3-4'-1* (рис. 151, *в*) $T_3 = 291$ К; $T'_4 = T_1 = 265$ К. Принимая $k = 1{,}4$, находим температуру в цикле газовой холодильной машины:

$$T_4 = T_3(p_4/p_3)^{(k-1)/k} = 291\,(98/490)^{(1,4-1)/1,4} = 183{,}7 \text{ К}.$$

В цикле газовой холодильной машины в соответствии с формулой (716) $\varepsilon_х = T_4/(T_3 - T_4) = 183{,}7/(291 - 183{,}7) = 1{,}71$; в обратном цикле Карно $\varepsilon_{х.к} = T_1/(T_3 - T_1) = 265/(291 - 265) = 10{,}2$.

Из полученных результатов следует, что в рассматриваемых условиях при одной и той же затрате работы холодопроизводительность газовой холодильной машины в шесть раз ниже холодопроизводительности машины, в которой осуществляется обратный цикл Карно. Вследствие низкой экономичности для газовых холодильных машин

характерны большие расходы рабочего тела. В связи с этим в настоящее время получили распространение газовые (воздушные) холодильные машины с турбокомпрессорами. Экономичность этих машин можно повысить применением цикла с регенерацией.

§ 132. Парокомпрессионные холодильные машины

В качестве рабочего тела (хладоагента) можно использовать влажный пар какой-либо жидкости с температурой кипения, не превышающей 0° С (при атмосферном давлении). В этом случае холодильный цикл можно осуществить с изотермным подводом и отводом теплоты и тем самым приблизить его к обратному циклу Карно.

На рис. 152, *а* приведена схема такой компрессионной холодильной машины, в которой осуществляется цикл с изотермным подводом теплоты и частично изотермным отводом теплоты.

Холодильный агент в виде влажного или сухого насыщенного пара при отрицательной температуре и давлении выше атмосферного (точка *1*) из испарителя *III* поступает в компрессор *II*. После адиабатного

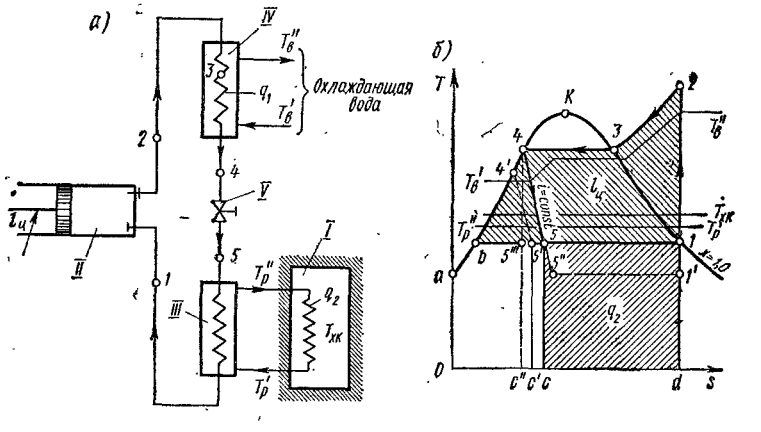

Рис. 152. Парокомпрессионная холодильная машина:
а — схема; *I* — охлаждаемая камера; *II* — компрессор; *III* — испаритель; *IV* — конденсатор; *V* — регулирующий (дроссельный) вентиль; *б* — парокомпрессионный цикл в координатах *s*, *T*

сжатия в компрессоре *II* (процесс *1-2* на рис. 152, *б*) температура пара становится выше температуры охлаждающей воды $T''_в$, которая в рассматриваемых условиях играет роль окружающей среды. Сжатый пар поступает в охладитель (конденсатор) *IV*, где за счет отдачи теплоты охлаждающей воде при $p = \text{const}$ происходит конденсация пара. Из *sT*-диаграммы (рис. 152, *б*) следует, что в том случае, если хладоагент, поступающий в конденсатор, является влажным паром, отвод теплоты (парообразования) будет происходить полностью в изотермных условиях. В более общем случае в охлаждающую воду в процессе *2-3-4* отводится не только теплота парообразования, но и теплота перегрева пара. В точке *4* пар полностью конденсируется. Далее в процессе *4-5*,

протекающем при i = const, конденсат проходит через регулирующий вентиль V, в котором дросселируется до давления испарения. (Необратимый процесс *4-5* изображен на sT-диаграмме условно.) Процесс дросселирования в двухфазной области всегда протекает с понижением температуры. В испарителе *III* происходит процесс испарения *5-1* и хладоагент снова поступает в компрессор, после чего цикл повторяется.

Теплота от веществ, хранящихся в холодильной камере, передается к испарителю с помощью какого-либо незамерзающего жидкого теплоносителя, циркулирующего между камерой *I* и испарителем *III*.

В конечном счете после завершения рассмотренного цикла теплота, отбираемая в холодильной камере при низкой температуре, вместе с теплотой, соответствующей работе, затрачиваемой на привод компрессора, при более высокой температуре передается охлаждающей воде, проходящей через конденсатор.

Рассмотренная холодильная машина называется *парокомпрессионной*, так как сжатие пара осуществляется в ней с помощью компрессора.

При использовании влажного пара цикл, совершаемый в такой машине, отличается от обратного цикла Карно только тем, что процесс расширения в парокомпрессионной машине протекает по необратимой адиабате *4-5* (рис. 152, *б*). Некоторое уменьшение холодопроизводительности в парокомпрессионном цикле по сравнению с обратным циклом Карно как раз и связано с необратимостью процесса дросселирования и повышением энтропии в этом процессе.

Работа адиабатного сжатия хладоагента в компрессоре (пл. *1234b*) $l_ц = i_2 - i_1$. Теплота q_2, отведенная из холодильной камеры и затраченная на испарение хладоагента, на sT-диаграмме соответствует пл. *51dc*. Следовательно, холодильный коэффициент рассматриваемой парокомпрессионной машины

$$\varepsilon_x = \text{пл. } 51dc/\text{пл. } 1234b = (i_1 - i_5)/(i_2 - i_1). \qquad (717)$$

Таким образом, для повышения экономичности такой холодильной машины необходимо стремиться к увеличению пл. *51dc* на sT-диаграмме и уменьшению пл. *1234b*.

Размер пл. *51dc* зависит от температуры $T_{х.к}$, которую требуется поддерживать в холодильной камере. Из соотношения (717) следует, что экономичность холодильной машины понижается по мере понижения $T_{х.к}$, линии температур $T'_р = T''_р$ и линии испарения *5-1*. Пл. *1234b*, в свою очередь, зависит от положения линии *2-3-4*, которое связано с температурой охлаждающей воды (линия $T'_в = T''_в$). Экономичность холодильной машины будет возрастать при понижении температуры охлаждающей воды, так как при этом уменьшается работа $l_ц$, затрачиваемая на сжатие хладоагента в компрессоре.

Повышение экономичности установки может быть достигнуто путем переохлаждения хладоагента на выходе из конденсатора. Переохлаждение можно получить в специальном теплообменнике-переохладителе или в самом конденсаторе. В случае переохлаждения площадь, соответствующая количеству теплоты q_2, увеличится, достигнув

пл. $5'1dc'$. На sT-диаграмме процесс переохлаждения 4-$4'$ практически совпадает с нижней пограничной кривой.

Увеличивая глубину дросселирования путем прикрытия регулирующего вентиля, можно понизить температуру хладоагента перед испарителем (см. процесс $5''$-$1'$ на рис. 152, *б*) и, следовательно, температуру в холодильной камере. Приоткрывая вентиль, добиваются повышения температуры $T_{х.к}$.

В рассматриваемой холодильной машине в отличие от газовой вместо детандера применяется дросселирующий вентиль. Это позволяет существенно упростить конструкцию. С другой стороны, использование детандера вместо вентиля привело бы к замене необратимого процесса дросселирования 4-5 процессом адиабатного расширения 4-5 в детандере и повышению экономичности холодильной машины за счет увеличения q_2 до значения, определяемого пл. $5'''1dc''$, и уменьшения затрачиваемой работы на величину работы детандера (пл. $b45'''$). Однако создание детандера на жидком (а не газообразном) рабочем теле представляет собой технически трудную задачу.

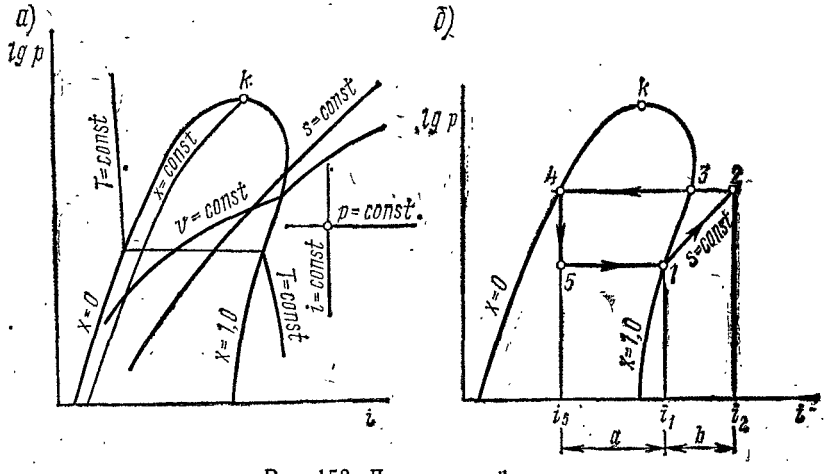

Рис. 153. Диаграмма $i\lg p$:
а — схема диаграммы; *б* — парокомпрессионный цикл на i lg p-диаграмме

Расчеты показывают, что парокомпрессионная холодильная машина при малом температурном перепаде термодинамически более совершенна, чем газовая. При большом температурном перепаде более экономичной оказывается газовая холодильная машина. Парокомпрессионные машины обычно применяют для получения температур $T_{х.к}$ в пределах от 273 до 153 К.

Расчет парокомпрессионного цикла удобно выполнять, пользуясь sT-диаграммой с нанесенными на ней линиями i = const. Наряду с sT-диаграммой применяются также ip- или i lg$p$-диаграммы. Так, с помощью i lg p-диаграммы можно определить холодильный коэффициент $\varepsilon_х$ без вычисления площадей (рис. 153) в виде отношения

$$\varepsilon_х = \overline{a}/\overline{b} = (i_1 - i_5)/(i_2 - i_1).$$

Хладоагенты для парокомпрессионных установок должны удовлетворять определенным требованиям. Необходимо, чтобы в выбранном интервале температур цикла хладоагент мог существовать в состоянии влажного пара. Давление насыщенных паров хладоагента в этом интервале температур не должно быть слишком низким или слишком высоким (нарушение этого требования привело бы к значительному усложнению конструкции холодильной установки). Теплота парообразования хладоагента r при температуре T_3 должна быть достаточно высокой. Последнее требование связано с тем, что количество теплоты q_2, отбираемое из охлаждаемого объема, зависит от разности энтропий $s_1 - s_5$ (см. рис. 152, *б*), а разность $s_1 - s_5$ тем больше, чем больше разность энтропий $s_3 - s_4$, при этом $s_3 - s_4 = r/T_3$. Из этого соотношения видно, что при одном и том же расходе хладоагента холодопроизводительность цикла тем выше, чем больше величина r.

Одним из лучших хладоагентов является аммиак, используемый широко в промышленных установках. В бытовых холодильных установках аммиак не применяется из-за токсичности и коррозионной активности. Широкое распространение в качестве хладоагентов получили фторхлорпроизводные простейших предельных углеводородов. Они отличаются химической стойкостью, нетоксичны и не взаимодействуют с материалом конструкции. Температура кипения этих жидкостей изменяется в широких пределах.

Установки с такими низкокипящими жидкостями по величине ε_x мало уступают аммиачным, однако из-за малой теплоты парообразования расход этих хладоагентов по сравнению с аммиаком значительно выше.

§ 133. Абсорбционные холодильные машины

Одним из видов холодильных машин, потребляющих в процессе своей работы тепловую энергию, являются абсорбционные холодильные машины. Рабочим телом в таких машинах служит влажный пар. Цикл абсорбционной холодильной машины отличается от цикла парокомпрессионной только способом сжатия пара.

В абсорбционных холодильных машинах используется явление абсорбции пара раствором. *Абсорбцией* называется способность некоторых тел при определенных условиях поглощать другие тела. Например, пар чистого вещества может быть поглощен (сконденсирован) этим же веществом в жидком состоянии при условии, что температура жидкости ниже температуры пара. В отличие от этого растворы обладают способностью абсорбировать пар раствора одного состава жидким раствором другого состава даже при нарушении этого условия. Это свойство раствора и используется в рассматриваемых холодильных машинах.

Принципиальная схема простейшей абсорбционной холодильной машины изображена на рис. 154. Испарение водоаммиачного раствора с концентрацией аммиака $x_к$ происходит в парогенераторе *1* при давлении $p_к$ и температуре T_1. При этом на процесс испарения затрачи-

вается количество теплоты q_1, которое подводится горячим теплоносителем. Низкокипящим компонентом раствора является аммиак. Так как парциальное давление водяного пара над раствором при температурах, имеющих место в парогенераторе, очень мало, из раствора практически выделяется почти чистый аммиачный пар.

В конденсаторе *2* при постоянном давлении $p_к = \text{const}$ и температуре T_1 полученный пар превращается в жидкость, а выделившаяся в процессе конденсации теплота воспринимается охлаждающей водой. В редукционном вентиле *3* давление жидкого аммиака снижается до давления в абсорбере *6* $p_а < p_к$, в котором концентрация раствора поддерживается на уровне $x_а > x_к$. Этот процесс сопровождается понижением температуры от T_1 до T_2. После этого образовавшийся влажный пар аммиака поступает в испаритель *4*, где его степень сухости увеличивается до единицы. Количество теплоты q_2, необходимое для протекания процесса испарения, подводится к испарителю от тел, находящихся в холодильной камере *5*. Затем полученный в испарителе сухой насыщенный пар при температуре T_2 и давлении $p_а$ поступает в паровое пространство абсорбера *6*. Абсорбер заполнен раствором аммиака. Полученный из этого раствора пар находится под давлением $p_а$ и имеет более высокую температуру, чем пар, поступивший из испарителя. Поэтому в соответствии с четвертым свойством растворов холодный пар поглощается раствором. Выделяющаяся при этом теплота абсорбции отводится охлаждающей водой.

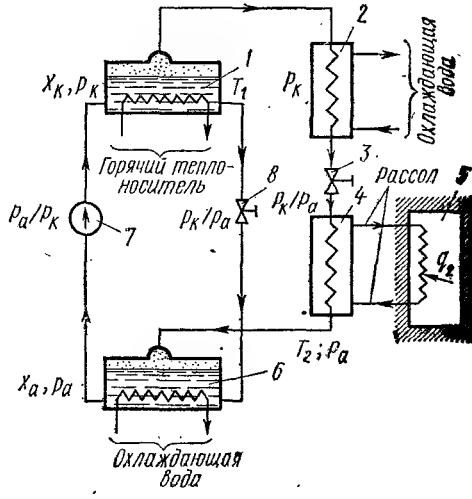

Рис. 154. Схема простейшей абсорбционной холодильной машины

В процессе работы холодильной машины в парогенераторе и абсорбере поддерживается некоторый постоянный уровень концентрации растворов. С этой целью из абсорбера *6* обогащенный аммиаком раствор с помощью насоса *7* в определенном количестве подается в парогенератор *1*. Одновременно раствор аммиака, обедненный вследствие выпаривания, из парогенератора *1* направляется в редукционный вентиль *8*, дросселируется от давления $p_к$ до давления $p_а$ и поступает в абсорбер *6*. Этот обедненный раствор по своим свойствам близок к воде, поэтому его температура в процессе дросселирования остается практически постоянной и равной температуре в парогенераторе T_1.

Давление в парогенераторе $p_к$ соответствует температуре охлаждающей воды в конденсаторе, в то время как давление $p_а$ в абсорбере соответствует температуре в холодильной камере.

В отличие от парокомпрессионной установки роль компрессора здесь выполняет абсорбционный узел. Он состоит из парогенератора *1*, абсорбера *6*, насоса *7* и редукционного вентиля *8*. Таким образом, вместо механической работы, необходимой на привод компрессора, в абсорбционной машине используется разность температур горячего (в парогенераторе) и холодного (в абсорбере) источников теплоты.

Если пренебречь незначительной работой, затрачиваемой на привод насоса, то коэффициент $\zeta_а$, характеризующий экономичность абсорбционной холодильной машины, можно представить в виде отношения $\zeta_а = q_2/q_1$, где q_2 — количество теплоты, отнятое в холодильной камере (полезный эффект), а q_1 — количество теплоты, затраченное в парогенераторе. Величину $\zeta_а$ называют *коэффициентом теплоиспользования*.

Несмотря на относительную простоту конструкции абсорбционных холодильных машин, их целесообразно применять в тех случаях, когда для работы парогенератора имеется возможность использовать теплоносители низкого потенциала (например, отработавший водяной пар).

§ 134. Тепловой насос и термохимический трансформатор теплоты

Тепловой насос, применяемый для отопления зданий с использованием теплоты окружающей (природной) среды (рис. 155), состоит из компрессора *1*, конденсатора *2*, регулирующего вентиля *3* и испарителя *4*. Эти элементы составляют обычную компрессионную холодильную установку, например паровую (см. рис. 152).

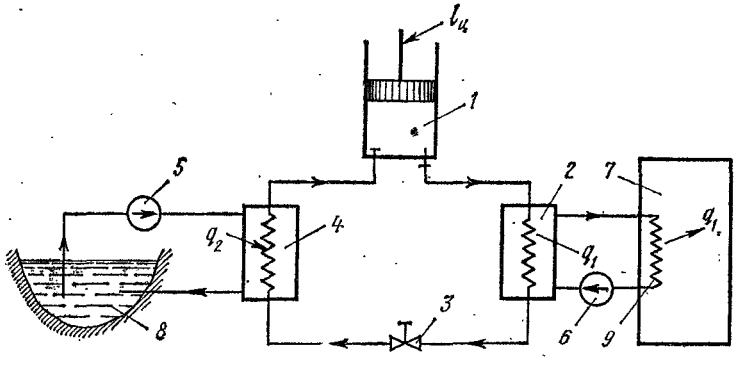

Рис. 155. Схема теплового насоса

Испарение холодильного агента в испарителе происходит за счет теплоты, отбираемой от воды, подаваемой насосом *5* из водоема *8*. Охлажденная в испарителе *4* вода сбрасывается обратно в водоем. Для восприятия теплоты при конденсации сжатого в компрессоре холодильного агента используется вода из обратной линии системы отопления. Подогретая в конденсаторе *2* вода направляется по прямой линии в

систему отопления *9*, расположенную в отапливаемом здании *7*. Циркуляция воды в системе отопления осуществляется насосом *6*. Если q_2 — количество теплоты, отобранное от воды, поступившей из водоема, и пошедшее на выпаривание холодильного агента в испарителе, $|l_ц|$ — работа, затраченная в компрессоре, и q_1 — теплота конденсации холодильного агента, передаваемая воде в системе отопления, то в соответствии с выражением (709)

$$q_1 = q_2 + |l_ц| = |l_ц|\varphi_t.$$

В соответствии с рис. 152, *б*

$$\varphi_t = q_1/|l_ц| = \text{пл. } d1234b5c/\text{пл. } 1234b5.$$

Поскольку $q_1 > |l_ц|$, то всегда $\varphi_t > 1$.

В качестве теплового насоса могут использоваться и другие типы холодильных машин, в частности пароструйные и абсорбционные.

Работа термохимических трансформаторов теплоты основана на свойствах растворов. В используемых для этих целей растворах растворителем является вода, а растворенным веществом — гидрат окиси калия КОН или едкий натр NaOH. Температура кипения чистой воды ниже температуры кипения раствора при том же давлении. На рис. 65, *б* изображена зависимость температуры кипения водяного раствора КОН от концентраций $x_{КОН}$ и x_{H_2O} при различных давлениях. При давлении 100 кПа чистая вода кипит при температуре 372,64 К, а 90%-ный раствор КОН — при 643 К.

Когда нужно повысить потенциал теплоты (например, получить пар более высокого давления и температуры, чем имеющийся в наличии греющий пар), термодинамические трансформаторы работают по повысительной схеме; когда же необходимо средний потенциал теплоты трансформировать в более высокий и в более низкий, трансформаторы работают по расщепительной схеме.

На рис. 156, *а* изображена схема расщепительного термохимического трансформатора теплоты. Такая установка предназначена для получения за счет теплоты пара среднего давления p_1 (и соответственно средней температуры T_1) двух потоков пара: при давлении p_2 более высоком ($p_2 > p_1$) и при давлении p_3 более низком ($p_3 < p_1$), чем исходное давление.

Часть пара среднего давления p_1 с температурой T_1 направляется в абсорбер *I* и часть — в испаритель *VII*. В абсорбере при давлении p_1 происходит поглощение пара раствором, концентрация которого поддерживается на уровне x_a (рис. 156, *б*). Абсорбция пара сопровождается выделением теплоты абсорбции, благодаря чему в абсорбере устанавливается температура $T_2 > T_1$. Основное количество теплоты абсорбции непрерывно отводится из абсорбера благодаря циркуляции раствора под действием насоса *VI* через генератор пара высокого давления *III*. В генераторе теплота используется для испарения воды при температуре $T_2 > T_1$ и давлении насыщения $p_2 > p_1$, соответствующем этой температуре. Получение пара с температурой T_2 эквивалентно передаче теплоты от менее нагретого тела к более нагретому. В соответствии со вторым законом термодинамики это сопровождается пере-

носом теплоты с более высокого температурного уровня T_1 на более низкий T_3, что происходит в результате процессов, совершающихся в испарителе *VII*. Раствор, непрерывно обедняющийся в абсорбере при поглощении пара, направляется в испаритель *VII*, где за счет теплоты подаваемого туда пара из него выпаривается вода и образуется пар низкого давления $p_3 < p_1$ с температурой $T_3 < T_1$. При этом концентрация раствора повышается до значения $x_и$ (рис. 156, *б*). Циркуляция раствора между испарителем *VII* и абсорбером *I*, давление в которых

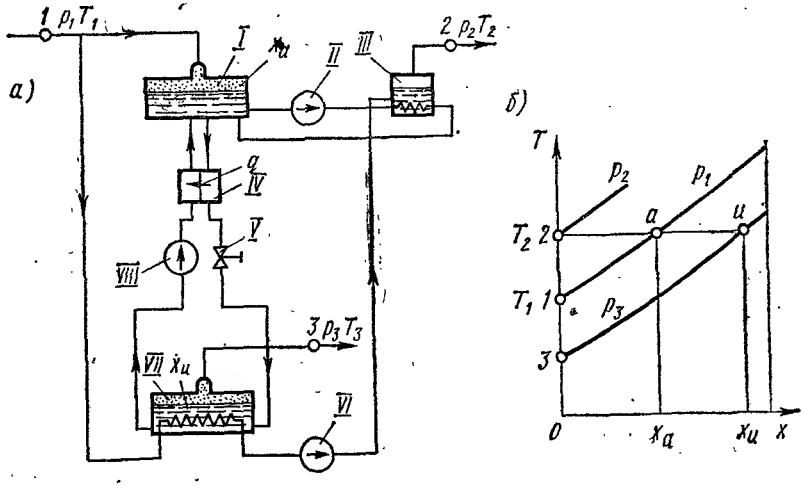

Рис. 156. Расширительный термохимический трансформатор теплоты:
а — схема установки; *б* — процесс расщепительного термохимического трансформатора теплоты в координатах *x*, *T*

различно, осуществляется с помощью насоса *VIII*, а регулировка перепада давления — с помощью редукционного клапана *V*. Теплообменник *IV* играет роль регенератора, в котором теплота горячего обедненного раствора используется для подогрева концентрированного раствора, возвращаемого в абсорбер.

Конденсат греющего пара из испарителя поступает в генератор пара высокого давления *III*, для чего устанавливается насос *VI*. При отсутствии потерь суммарное количество пара высокого и низкого давлений равно расходу пара среднего давления.

§ 135. Получение сжиженных газов

В настоящее время область применения сжиженных газов необычайно широка. Она включает в себя многие отрасли народного хозяйства.

Для получения сжиженных газов могут быть использованы дросселирование (эффект Джоуля—Томсона), расширение газа, охлаждение рабочего тела специальными хладоагентами, вакуумирование сжиженного газа, вихревой эффект Ранка, явление Пельтье, адиабатное размагничивание и др.

В идеальном цикле, состоящем из обратимых процессов изотермного сжатия в компрессоре, изоэнтропного расширения в детандере и изобарного процесса передачи теплоты от сжижаемого газа рабочему телу, работа цикла $l_ц$ (минимальная работа сжижения) определится разностью: $l_ц = q_2 - q_1$, где q_1 — теплота, отнятая рабочим телом от сжижаемого газа; q_2 — теплота, отдаваемая рабочим телом окружающей среде.

В табл. 14 приведены данные минимальной удельной работы, необходимой для сжижения некоторых газов при $p = 0{,}1$ МПа и $T = 300$ К, кроме того, дана температур T_s кипения сжиженного газа при атмосферном давлении.

Таблица 14

Газ	$l_ц$, кДж/кг	T_s, К	Газ	$l_ц$, кДж/кг	T_s, К
Водород	11 900	20,4	Кислород	637	90,2
Гелий	6 850	4,2	Воздух	738	80

Основными методами сжижения газов считаются каскадный метод, представляющий собой совокупность нескольких парокомпрессионных холодильных циклов; метод Линде, в котором для сжижения используется адиабатное дросселирование предварительно охлажденного газа, и метод Клода, в котором помимо адиабатного дросселирования газа используется адиабатное расширение с отдачей работы в детандере.

Холодильные установки, в основе которых лежит метод Линде, наиболее просты и компактны. Детандерные ожижители сложнее по конструкции, но более совершенны с термодинамической точки зрения.

Схема холодильной установки, работа которой основана на методе Линде, представлена на рис. 157. После сжатия в компрессоре *I* до давления p_2 (рис. 158) газ поступает в холодильник *II*, в котором с помощью вспомогательного хладоагента температура газа понижается до уровня T_2 ($T_2 = T_1$). Затем в противоточном теплообменнике *III* газ в процессе *2-3* охлаждается при постоянном давлении p_2 до еще более низкого уровня, соответствующего температуре T_3. Роль охлаждающего агента в теплообменнике играет холодный газ низкого давления, который движется в обратном направлении, показанном на схеме пунктиром (рис. 157). В дроссельном вентиле *IV* давление и температура газа падают, достигая значений p_1 и T_s, соответствующих состоянию влажного пара. (Здесь рассматривается установившийся режим работы установки. Предполагается также, что состояние газа перед дросселированием соответствует точке, лежащей внутри области, ограниченной кривой инверсии.) Образующаяся при этом двухфазная смесь поступает в сосуд *V*. В холодильных установках, предназначенных для получения сжиженных газов, жидкая фаза отделяется и отводится из сосуда через вентиль *VI*. При этом цикл не является пол-

ностью замкнутым. Так как в процессе *4-5* к сосуду *V* подводится некоторое количество теплоты q_1, то влажный пар становится сухим. Сухой насыщенный пар поступает в теплообменник *III*, подогревается до уровня T_1 и в перегретом состоянии возвращается в компрессор. При этом для возобновления цикла в компрессор необходимо непрерывно подавать дополнительное количество газа, равное массе полученного жидкого продукта.

Удельное количество теплоты, необходимое для перевода газа в жидкое состояниие, равно разности энтальпий $i_1 - i_5$, что эквивалентно пл. *a15sc* на *sT*-диаграмме (рис. 158). Величина $i_1 - i_5$ зависит от температуры T_1 и физических свойств рабочего тела.

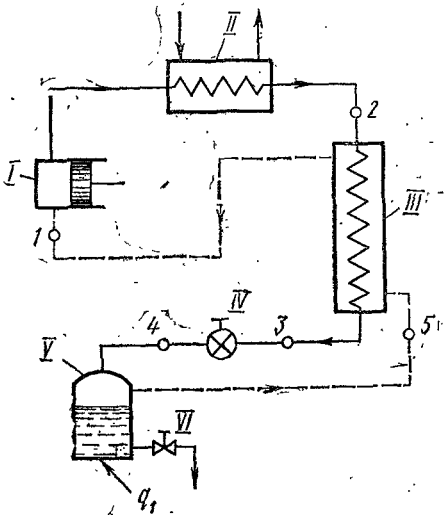

Рис. 157. Схема холодильной установки с дросселированием предварительно охлажденного газа

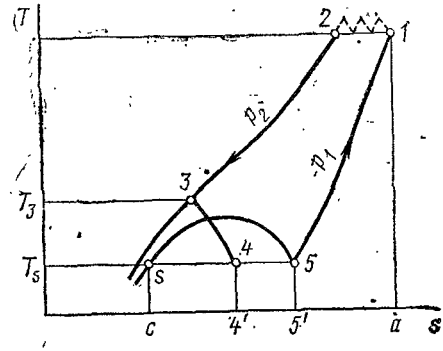

Рис. 158. Цикл холодильной установки с дросселированием предварительно охлажденного газа

При закрытом вентиле *VI* (рис. 157) цикл становится замкнутым. В этом случае количество теплоты q_1 (эквивалентное пл. *44'5'5*) определяет холодопроизводительность цикла и должно подводиться к сосуду от охлаждаемых тел. Это количество теплоты определяется разностью энтальпий $i_5 - i_4$, а работа, затраченная на совершение цикла, $l_к = q_к - q_1$, где $q_к$ — количество теплоты, отведенное в холодильнике и компрессоре. Поскольку процессы теплообмена *2-3* и *5-1* проходят при постоянном давлении, то из теплового баланса теплообменника *III* следует, что $i_2 - i_3 = i_1 - i_5$. В это уравнение вместо значения i_3 можно подставить энтальпию i_4, т. е. до и после процесса дросселирования *3-4* энтальпия рабочего тела не изменяется ($i_3 = i_4$). Следовательно, $q_1 = i_5 - i_4 = i_1 - i_2$. Таким образом, холодопроизводительность рассматриваемого цикла численно равна понижению энтальпии газа при его изотермном сжатии. Следует иметь в виду, что величина q_1 не зависит от температуры перед дроссельным вентилем, однако предварительное охлаждение сжатого газа в теплообменнике *III* позволяет понизить температурный уровень получаемого холода.

Учитывая, что в теоретическом цикле работа $l_к$ равна работе изотермного сжатия газа в компрессоре (см. процесс *1-2* на рис. 158), получим $l_к = q_к - (i_1 - i_2) = T_1 (s_1 - s_2) - (i_1 - i_2)$.

Это выражение дает возможность определить в виде отношения холодильный коэффициент теоретического цикла с дросселированием предварительного охлажденного газа:

$$\varepsilon_к = q_1/l_к = (i_1 - i_2)/$$
$$/[T_1 (s_1 - s_2) - (i_1 - i_2)].$$

Некоторые данные, характеризующие рассмотренный теоретический цикл при $p_1 = 0{,}1$ МПа, $T_1 = 293$ К и различных давлениях p_2, приведены в табл. 15 [2]. В качестве рабочего тела выбран воздух. Из таблицы видно, что эффективность рассмотренного цикла низка. В связи с этим цикл с дросселированием, несмотря на его простоту, не может быть рекомендован для крупных установок.

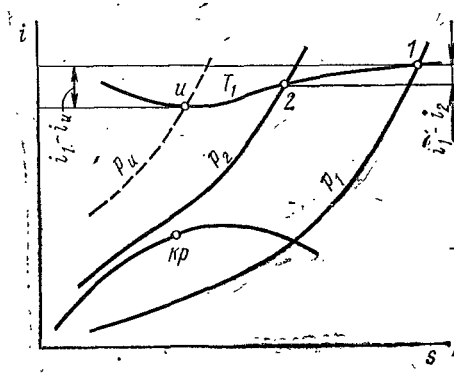

Рис. 159. Процесс изотермного сжатия газа в системе координат *s*, *i*

По мере повышения давления p_2 холодопроизводительность цикла возрастает и достигает максимума при p_2, равном давлению инверсии $p_и$. Это объясняется тем, что при $p_2 = p_и$ изотермы в системе координат *s*, *i* имеют минимум (рис. 159), а минимум энтальпии соответствует условию $(\partial i/\partial s)_T = T - v\,(\partial T/\partial v)_p = 0$. Из *si*-диаграммы следует, что максимальная холодопроизводительность теоретического цикла определяется разностью энтальпий $i_1 - i_и$.

Эффективность рассмотренного цикла может быть повышена различными путями, например с помощью двойного дросселирования и введения промежуточного охлаждения газа.

Циклы, основой которых является процесс дросселирования рабочего тела, применяются для получения низкотемпературного холода, получения сжиженных газов, а также разделения газовых смесей.

Таблица 15

Данные, характеризующие цикл	Давление p_2, МПа			
	6	10	20	40,5
Холодопроизводительность q_1, кДж/кг	13,4	21,6	37,5	46,5
Изотермная работа сжатия $l_к$, кДж/кг	344	387	446	503
Холодильный коэффициент $\varepsilon_х \cdot 10^2$	3,91	5,58	8,40	9,25
Наиболее низкая температура, которую можно получить в цикле, T_s, К	82	82	82	82

§ 136. Общие прицпы и способы достижения сверхнизких температур

Способы получения низких температур (жидкого гелия порядка 4 К) основаны на обратных термодинамических циклах. В них температура рабочего тела понижается ниже температуры имеющегося приемника теплоты в результате адиабатного расширения рабочего тела с совершением внешней работы в детандере или без совершения внешней работы, как, например, при дросселировании, при испарении в вакуум или растворении. Такие способы оказываются достаточно эффективными при условии, что изменение объема рабочего тела сопровождается значительным изменением его температуры (в адиабатных процессах) и энтропии (в изотермных процессах). Однако в области сверхнизких температур (ниже 4 К) уже не остается рабочих тел, обладающих подходящими свойствами. (Если использовать кипение жидкого изотопа ^{3} Не в вакууме, то можно получить температуру порядка 0,3 К.) Для получения еще более низких температур применяются термодинамические системы, в которых для изменения температуры и энтропии используются процессы, связанные с немеханической работой. При этом общий принцип понижения температуры рабочего тела остается тем же, что и в термодеформационной системе. На первой стадии процесса над телом совершается работа при одновременном отводе теплоты к имеющемуся приемнику теплоты возможно более низкой температуры. В идеальном случае температура рабочего тела остается постоянной и равной температуре приемника теплоты, а энтропия рабочего тела уменьшается. На второй стадии осуществляется адиабатный процесс, в котором происходит возвращение системы к первоначальному значению того параметра, который изменялся на первой стадии процесса при подводе работы. При этом температура рабочего тела понижается ниже температуры использованного приемника теплоты. Эффект понижения температуры оказывается наиболее сильным, если процессы на обеих стадиях проводятся обратимо.

На рис. 160, *а* изображена sT-диаграмма процессов в термодеформационной системе. На первой стадии производится изотермное сжатие рабочего тела от начального p_0 до некоторого конечного давления p_1 в процессе A-B. Температура рабочего тела при этом поддерживается постоянной за счет отвода теплоты к приемнику, имеющему температуру T_0 (это может быть температура природной окружающей среды или же температура промежуточного охлаждения, осуществляемого холодильной машиной предыдущей ступени). В результате отвода теплоты энтропия рабочего тела уменьшается на величину $\Delta S_{A\text{-}C}$. На второй стадии рабочее тело расширяется до первоначального давления p_0 (процесс B-C), в результате чего его температура понижается до значения T_C. Если процесс расширения оказывается в той или иной мере необратимым (B-C'), то как итоговое уменьшение энтропии $\Delta S_{A\text{-}C'}$, так и понижение температуры $T_0 - T_{C'}$ будут меньше, чем в случае равновесных процессов. Холодное рабочее тело с температурой T_C может служить приемником теплоты для следующей, более низкотемпературной ступени холодильной установки.

Для получения сверхнизких температур используется термомагнитная система, рабочим телом которой являются кристаллы парамагнитной соли, содержащей ионы трехвалентных металлов гадолиния, железа, хрома или церия. Благодаря наличию незаполненной внешней электронной оболочки эти ионы обладают некоторым магнитным моментом, поэтому их энергия может изменяться под воздействием внешнего магнитного поля. Напряженность магнитного поля можно использовать в качестве параметра, характеризующего нетепловое (магнитное) воздействие на систему при рассмотрении происходящих процессов в энтропийной диаграмме (рис. 160, *б*). При отсутствии внеш-

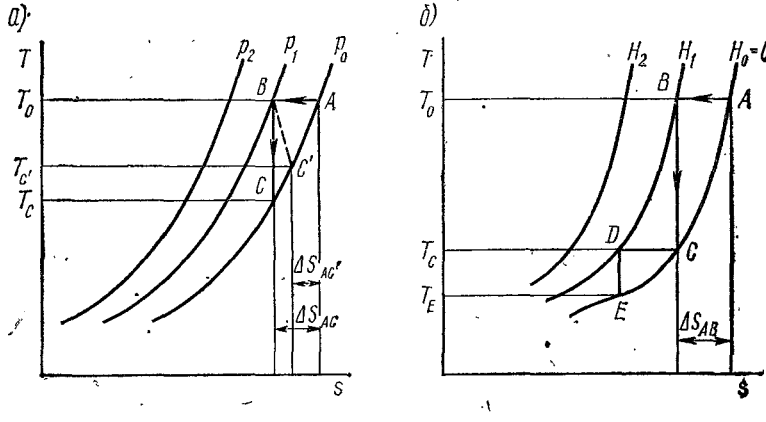

Рис. 160. Процесс охлаждения вещества:

а — путем адиабатного расширения с совершением работы; *б* — путем адиабатного размагничивания парамагнетика

него поля ($H_0 = 0$) магнитные диполи ориентированы хаотически, а кристалл в целом не обладает результирующим магнитным моментом (точка *A*). При увеличении напряженности поля до значения H_1 происходит поворот диполей по направлению поля, что приводит к увеличению внутренней энергии системы. При отсутствии теплообмена это вызвало бы повышение температуры кристалла. Если же кристалл находится в тепловом контакте с приемником теплоты, имеющим температуру T_0, то намагничивание происходит изотермно (процесс *A-B*), а энтропия кристалла уменьшается на величину $\Delta S_{A\text{-}B}$. На следующей стадии кристалл изолируют от теплообмена с окружающими телами и производят его размагничивание уменьшением магнитного поля до нулевого значения (процесс *B-C*). Температура кристалла уменьшается до значения $T_C < T_0$. Охлажденный таким образом кристалл либо сам служит для изучения свойств вещества при низких температурах, либо используется для охлаждения образцов других веществ, которые не обладают магнитными свойствами и потому не могут быть охлаждены непосредственно описанным способом. Применяя охлажденный кристалл в качестве приемника теплоты с температурой T_C для другой термомагнитной системы, можно получить еще более низкую температуру охлаждения T_E (процессы *A-B-C-D-E*).

Величина понижения температуры $\Delta T = T_0 - T_C$ может быть рассчитана по известным магнитным свойствам применяемой парамагнитной соли с помощью дифференциальных термодинамических соотношений, записанных для термомагнитной системы.

С учетом выражения (30) уравнение первого закона термодинамики (39) для термомагнитной системы получит вид $du_{тм} = dq - dl_м = Tds + HdM_{маг}$. При выборе алгебраических знаков в уравнении учтено, что увеличение намагниченности ($dM_{маг} > 0$) соответствует увеличению внутренней энергии, т. е. подводу энергии к системе в форме магнитной работы. Изменение энтальпии термомагнитной системы $di_{тм} = d(u_{тм} - HM_{маг}) = Tds - M_{маг}dH$. Отсюда следует соотношение Максвелла

$$(\partial T/\partial H)_s = -(\partial M_{маг}/\partial s)_н, \tag{718}$$

показывающее, что при обратимом изменении напряженности магнитного поля в теплоизолированной системе ($s = \text{const}$) будет происходить изменение температуры.

Заменяя в (718) производную по энтропии через производную по температуре, получим выражение для магнитокалорического дифференциального эффекта, дающего относительное падение температуры при размагничивании

$$\alpha_м = (\partial T/\partial H)_s = -(\partial M_{маг}/\partial T)_н (\partial T/\partial s)_н.$$

В свою очередь,

$$(\partial T/\partial s)_н = (TdT/Tds)_н = T(dT/dq)_н = T/c_н,$$

где $c_н$ — теплоемкость парамагнитной соли при постоянном значении напряженности внешнего магнитного поля. Тогда

$$\alpha_м = -(T/c_н)(\partial M_{маг}/\partial T)_н. \tag{719}$$

Для количественной оценки изменения температуры при адиабатном размагничивании необходимо располагать уравнением состояния парамагнитного вещества в переменных (H, $M_{маг}$, T), а также сведениями о зависимости теплоемкости $c_н$ от температуры и напряженности магнитного поля. Намагниченность парамагнетика выражается законом Кюри

$$M_{маг} = CH/T, \tag{720}$$

который справедлив при $H/T \leqslant 7000$ А/(м · К).

Постоянная Кюри C определяется экспериментально или же рассчитывается методами квантовой статистики. При этом

$$(\partial M_{маг}/\partial T)_н = -CH/T^2. \tag{721}$$

Теплоемкость парамагнитных солей при температурах выше 0,1К подчиняется зависимости

$$c_H = (A + CH^2)/T^2, \tag{722}$$

где A — постоянная, определяемая или из опыта или по квантовостатистическим соотношениям.

Подстановка выражений (721) и (722) в формулу (719) дает

$$\alpha_м = CH/(c_H T) = CHT/(A + CH^2) = (\partial T/\partial H)_s.$$

Интегрирование последнего выражения в пределах от начального значения напряженности H_1 до конечного значения $H_0 = 0$ приводит к формуле, выражающей температуру в конце процесса адиабатного размагничивания (интегральный магнитокалорический эффект)

$$T_C = T_0/\sqrt{1 + CH_1^2/A}.$$

С помощью адиабатного размагничивания, используя в качестве приемника теплоты ванну жидкого гелия ^{3}He, кипящего под вакуумом ($T_0 = 0{,}35$ К), удалось достичь температур порядка 0,01 К. Используя, в свою очередь, охлажденную парамагнитную соль в качестве приемника теплоты в термомагнитной системе ядерных спинов, оказалось возможным получить температуру всего на 10^{-6} К выше абсолютного нуля.

§ 137. Поведение термодинамических систем при температуре, стремящейся к абсолютному нулю. Принцип недостижимости абсолютного нуля

Получение чрезвычайно низких температур, всего лишь на доли кельвина превышающих абсолютный нуль, дало возможность экспериментально исследовать термодинамические свойства веществ при таких экстремальных условиях.

При приближении к абсолютному нулю температуры в поведении термодинамических систем обнаруживаются новые свойства, не известные при более высоких температурах. Появление новых свойств объясняется с микрофизической точки зрения тем, что при низких температурах на поведении термодинамических систем начинают все больше сказываться квантовомеханические эффекты, поскольку средняя кинетическая энергия теплового движения частиц (равная величине kT, где $k = 1{,}381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана) становится соизмеримой с разницей между энергиями соседних разрешенных энергетических состояний частиц.

Применение дифференциальных соотношений, вытекающих из первого и второго законов термодинамики (см. гл. IV), позволило теоретически объяснить, а в ряде случаев и предсказать, большое число закономерностей, связывающих различные физические свойства веществ. Однако многие свойства не могут быть описаны с использованием только этих законов. Так, например, остается неопределенным значение постоянной интегрирования при вычислении энтропии (см. § 17), остается открытым вопрос о зависимости теплоемкостей от температуры (см. § 25), об абсолютном значении констант равновесия химических реакций (см. § 82) и ряд других.

В 1906 г. немецкий физик В. Нернст, исходя из имевшихся к тому времени экспериментальных данных о зависимости тепловых эффектов химических реакций от температуры, высказал гипотезу об особых, не известных ранее и не вытекающих из первого и второго законов

термодинамики свойствах веществ при температурах, приближающихся к абсолютному нулю (см. § 89). Последующий анализ следствий из теоремы Нернста показал, что первоначальная ее формулировка, относившаяся к энергетическим эффектам химических реакций, является следствием некоторого более общего принципа, устанавливающего поведение равновесных термодинамических систем при стремлении температуры к абсолютному нулю. Этот принцип, не вытекающий из закона сохранения энергии (первого закона термодинамики) и из факта существования энтропии (второго закона термодинамики), получил название *третьего закона термодинамики*.

Подобно первому и второму законам, третий закон термодинамики имеет несколько различных по форме, но равноправных по существу формулировок, в каждой из которых подчеркивается то или иное следствие общего принципа. Одна из современных формулировок третьего закона термодинамики утверждает, что в *любом равновесном изотермном процессе в конденсированной системе при температуре, стремящейся к абсолютному нулю, изменение энтропии стремится к нулю (формулировка Нернста — Симона)*.

Математически это может быть представлено в следующем виде:

$$\lim_{T\to 0}(\Delta S)_T = \lim_{T\to 0}(S_1 - S_2)_T = 0 \qquad (723)$$

или

$$\lim_{T\to 0}(\partial S/\partial x)_T = 0. \qquad (724)$$

Здесь S_1 и S_2 — значения энтропии, получающиеся при приближении температуры к нулю с помощью двух различных процессов; x — обозначение любого параметра состояния, изменяющегося в изотермном процессе при $T = 0$ K.

Из выражения (723) следует, что при $T = 0$ K переход от состояния *1* к состоянию *2* не сопровождается изменением энтропии, т. е. при $T = 0$ энтропия системы во всех состояниях одинакова:

$$\underset{T\to 0}{S_1} = \underset{T\to 0}{S_2} = \underset{T\to 0}{S_0}.$$

В соответствии с третьим законом термодинамики линии всех процессов на sT-диаграмме должны сходиться в одну точку на оси S при $T = 0$. М. Планк показал, что можно считать энтропию при абсолютном нуле температуры равной нулю, т. е. можно положить $S_0 = 0$ и начало координат энтропийной диаграммы совместить с этой точкой (рис. 161).

Третий закон термодинамики позволяет сделать ряд важных заключений об изменении термодинамических свойств веществ при температуре, стремящейся к абсолютному нулю.

1. При $T \to 0$ K все вещества теряют термическую упругость и способность к термическому расширению. Соотношение Максвелла(113) связывает термическую упругость (5) вещества $(\partial p/\partial T)_v$ с зависимостью

энтропии от объема $(\partial s/\partial v)_T$. С учетом третьего закона термодинамики в форме (724)

$$\lim_{T\to 0}\gamma=\lim_{T\to 0}(1/p)\,(\partial p/\partial T)_v=0. \qquad (725)$$

Согласно соотношению Максвелла (114), термическая расширяемость (4) $(\partial v/\partial T)_p$ связана с зависимостью энтропии от давления $(\partial s/\partial p)_T$. В соответствии с (724) имеем

$$\lim_{T\to 0}\alpha=\lim_{T\to 0}(1/v)\,(\partial v/\partial T)_p=0.$$

2. При $T\to 0$ К парамагнитные вещества должны обнаруживать принципиальные отклонения от закона Кюри (720). Из соотношения Максвелла для термомагнитной системы $(\partial S/\partial H)_T=-(\partial H/\partial T)_{M_{\text{маг}}}$ и из (724) следует, что

$$\lim_{T\to 0}(\partial H/\partial T)_{M_{\text{маг}}}=0. \qquad (726)$$

Однако, согласно закону Кюри (720),

$$\lim_{T\to 0}(\partial H/\partial T)_{M_{\text{маг}}}=\lim_{T\to 0}(M_{\text{маг}}/C)=$$
$$=\text{const}\neq 0.$$

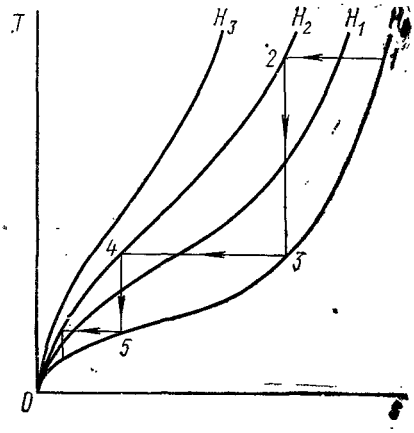

Рис. 161. Неизменность энтропии в процессах при температуре, стремящейся к абсолютному нулю (к пояснению принципа недостижимости абсолютного нуля)

Это противоречит условию (726), полученному на основе третьего закона термодинамики, и означает, в частности, что оценка понижения температуры при адиабатном размагничивании, сделанная в предыдущем параграфе, при $T\to 0$К недействительна. При этом надо иметь в виду, что третий закон термодинамики не устанавливает, при какой именно температуре его действие начинает влиять заметно на физические свойства веществ. Экспериментами установлено, что при температурах порядка 0,002 К закон Кюри все еще не нарушается.

3. Теплоемкости конденсированных, т. е. твердых или жидких, тел в любых процессах при температуре, близкой к абсолютному нулю, равны нулю. Для изохорной теплоемкости это можно показать, если воспользоваться определением свободной энергии (50) и дифференциальными соотношениями (107)

$$s=(F-u)/T=-(\partial F/\partial T)_v.$$

Предел полученного выражения при $T\to 0$ К:

$$\lim_{T\to 0}s=0=-\lim_{T\to 0}(\partial F/\partial T)_v=(\lim_{T\to 0}F-\lim_{T\to 0}u)/\lim_{T\to 0}T=0/0.$$

Раскрытие неопределенности в правой части полученного выражения по правилу Лопиталя приводит к условию

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = \frac{\lim\limits_{T\to 0}(\partial F/\partial T)_v - \lim\limits_{T\to 0}(\partial u/\partial T)_v}{\lim\limits_{T\to 0}(\partial T/\partial T)_v} = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v - \lim_{T\to 0} C_v.$$

Так как производная $(\partial F/\partial T)_v = -s$ ограниченна (не стремится к бесконечности при $T \to 0$), то ее значения в правой и левой частях последнего уравнения уничтожаются и тогда $\lim\limits_{T\to 0} c_v = 0$. Это условие практически не опирается на третий закон термодинамики, так как при получении использовалось лишь предположение об ограниченности значения энтропии при $T = 0$, но не предположение об отсутствии изменений энтропии в любых процессах при абсолютном нуле.

Аналогично можно показать, что $\lim\limits_{T\to 0} c_p = 0$ и $\lim\limits_{T\to 0} c_x = 0$, где x — любой параметр, остающийся постоянным в некотором процессе.

Эксперименты по определению удельной теплоемкости c_v для кристаллических тел при низких температурах показали, что $c_v \sim T^3$, т. е. быстро убывает с приближением температуры к абсолютному нулю. Так же изменяется теплоемкость не только кристаллических тел, но и всех других равновесных термодинамических систем, например электронного газа в металлах, жидкого гелия и др.

4. **При температуре, стремящейся к нулю, обычная статистическая модель идеального газа становится непригодной** для описания поведения системы невзаимодействующих частиц, поскольку получающееся при этом уравнение состояния, т. е. уравнение Клапейрона (64), приводит к противоречию с третьим законом термодинамики. В самом деле, из дифференциального соотношения (185) и уравнения (64) следует, что для идеального газа $(\partial s/\partial v)_T = R/v = p/T$. При $T \to 0$ эта производная принимает бесконечно большое значение, в то время как третий закон термодинамики (724) требует, чтобы она равнялась нулю.

Квантовая теория показывает, что при весьма низких температурах, когда кинетическая энергия поступательного теплового движения частиц соизмерима с интервалами между разрешенными квантовыми уровнями энергии, независимое поведение частиц в совокупности становится невозможным и происходит так называемое «вырождение» идеального газа, когда его поведение описывается особым, квантовым уравнением состояния.

Рассмотренные свойства тел при температурах, близких к абсолютному нулю, а также и ряд других свойств, следующих из третьего закона термодинамики, тщательно изучались во многих экспериментах, проведенных при температурах вплоть до предельно низких, получение которых оказалось возможным к настоящему времени (порядка 10^{-6}К). Эти эксперименты полностью подтверждают правильность положений третьего закона термодинамики.

5. **Принцип недостижимости абсолютного нуля температуры.** Изображая энтропийную диаграмму процессов охлаждения методом адиабатного размагничивания до значения температуры $T = 0$ К (рис.

161) в соответствии с требованиями третьего закона о неизменности энтропии при $T = 0$, легко показать справедливость следующего утверждения: *за конечное число процессов, сколь угодно близких к идеальным, невозможно охладить термодинамическую систему до абсолютного нуля.* Это утверждение известно как формулировка третьего закона термодинамики в виде принципа недостижимости абсолютного нуля (формулировка Фаулера и Гугенгейма).

В самом деле, рассматривая последовательность процессов изотермного намагничивания и адиабатного размагничивания *1-2-3-4-5*..., видим, что каждый следующий шаг приводит к все меньшему понижению температуры. Приближение к точке $T = 0$, и, следовательно, $S = 0$ оказывается асимптотическим, и после любого конечного числа операций температуры все еще остается выше абсолютного нуля.

Однако законы термодинамики не устанавливают никаких пределов того, насколько близко можно подойти к абсолютному нулю температуры.

Глава XXIII

РАБОТОСПОСОБНОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ. ЭКСЕРГИЯ

§ 138. Эффективность преобразования энергии. Условия получения максимальной работы

Главной задачей технической термодинамики является анализ условий преобразования одних видов энергетического воздействия в другие, т. е. условий превращения энергии. Это необходимо во всех случаях, когда имеющиеся источники первичной энергии вырабатывают ее не в той форме, какая нужна потребителю, или же когда потенциал источника энергии (температура, давление, электрическое напряжение и т. д.) не соответствует потенциалу потребителя. В общем случае преобразователь энергии (рис. 162) может получать первичную энергию в различных формах и количествах Q_A, Q_B, ... от нескольких источников A, B, ... и отдавать энергию различным потребителям M, N, ... также в различных формах и количествах Q_M, Q_N, ... Преобразователь может сам являться источником энергии для потребителя. В этом случае отдаваемая им энергия равна уменьшению собственной внутренней энергии.

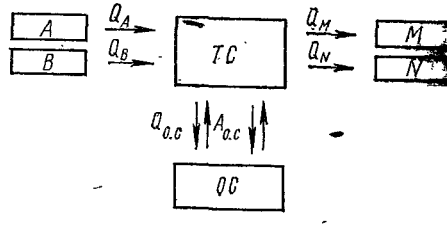

Рис. 162. Схема преобразования энергии:
A, B — источники первичной энергии; Q_A и Q_B — формы передачи первичной энергии; TC — термодинамическая система (преобразователь энергии); Q_M и Q_N — формы передачи полезной энергии; M, N — потребители полезной энергии; $Q_{о.с}$, $A_{о.с}$ — формы обмена энергией с естественной окружающей средой; OC — естественная окружающая среда

В большинстве случаев преобразователь получает первичную энергию в какой-либо одной форме, а отдает энергию потребителям в нескольких формах, причем одна (или немногие) из этих форм является полезной, а остальные — побочными и составляют так называемые «потери» энергии. Эффективность преобразования энергии в общем случае характеризуется отношением количества полезной энергии, отдаваемой потребителям, к количеству первичной энергии, полученной преобразователем от источника.

Если первичная энергия является работой любого вида, то с помощью идеального преобразователя, в котором отсутствуют неравновесные, необратимые процессы (трение, электрическое сопротивление, диффузия и тому подобные процессы диссипации), она может быть полностью преобразована в энергию любого иного вида. Максимальная теоретическая эффективность преобразования работы в любую иную форму энергии (т. е. наибольший КПД преобразователя работы) равна единице. В реальных преобразователях имеются процессы диссипации, которые переводят часть энергии, подведенной в форме работы, в энергию хаотического теплового движения микрочастиц тел, участвующих в процессе преобразования, в связи с чем эффективность преобразования снижается. Такое снижение эффективности вызвано наличием необратимых процессов, поэтому для характеристики эффективности преобразователей работы необходимо воспользоваться вторым законом термодинамики и следствиями из него.

Если вся первичная энергия или часть ее подводится к преобразователю в форме теплоты, то, согласно второму закону термодинамики, полное превращение ее в работу в принципе невозможно. Если преобразователь (тепловой двигатель) работает по замкнутому циклу, т. е. не совершает работу за счет собственной внутренней энергии, то эффективность преобразования теплоты в работу в идеальном, обратимом тепловом цикле характеризуется значением термического КПД цикла, имеющим максимальное значение для цикла Карно. Однако понятие термического КПД цикла недостаточно для полной характеристики эффективности процессов и устройств для преобразования энергии. Действительно, η_t цикла не отражает потерь, вызванных необратимостью реальных процессов, необходимых для преобразования энергии, и непригодно для характеристики таких преобразователей, в которых полезно используемая потребителями энергия отдается не только в виде работы, но и в виде теплоты (например, в теплофикационных установках).

При сравнении тепловых двигателей, использующих теплоту различных температурных потенциалов, термический КПД цикла отражает лишь внешние условия, но не совершенство самой машины, так как в выражения вида $\eta_t = 1 - T_1/T_2$ входят температуры источника T_1 и приемника T_2 теплоты, но не характеристики рабочего тела в цикле. Для учета конкретных потерь в практику были введены дополнительные показатели эффективности преобразования, такие, как индикаторный, относительный, электрический, эффективный и другие КПД машин и отдельных их элементов. Разнородность этих коэффициентов затрудняет сравнительный анализ эффективности тепловых двигателей.

Кроме того, термический КПД цикла не может служить показателем эффективности обратных термодинамических циклов и машин, работающих по таким циклам, не может быть непосредственно использован для оценки эффективности преобразования энергии в разомкнутых термодинамических процессах (например, при анализе работы отдельных элементов двигательной установки).

В ходе развития термодинамических методов анализа было установлено, что эффективность преобразования энергии следует оценивать сопоставлением фактической работы, отдаваемой потребителю, с максимальным количеством работы, которое мог бы получить потребитель от данной термодинамической системы за счет ее внутренней энергии и подводимой к ней первичной энергии. Если рассматриваемая система является лишь элементом (узлом) преобразователя, ее эффективность характеризуется тем влиянием, которое оказывает необратимость в нем на итоговый эффект преобразования энергии. Если полезная энергия отдается в форме теплоты, то для оценки эффективности используют максимально возможную работу, которую можно получить за счет этой теплоты.

В зависимости от вида термодинамической системы, источников первичной энергии и условий протекания процессов в системе максимальное количество работы выражается различными соотношениями, получившими общее название *функций работоспособности*.

При получении выражений этих функций системы, находящейся в некотором начальном состоянии или совершающей некоторый термодинамический цикл, необходимо установить ее конечное состояние и оговорить условия перехода из одного состояния в другое.

Система может производить полезную работу лишь при отсутствии равновесия между ней и окружающей средой, поэтому за конечное состояние системы в случае разомкнутого процесса принимается состояние равновесия системы с окружающей естественной средой (например, с атмосферой), температура T_0 и давление p_0 которой принимаются постоянными

Согласно второму закону термодинамики, работа будет максимальна, если при переходе системы в состояние равновесия с окружающей средой все процессы будут полностью обратимыми (равновесными). Если при этом система получает первичную энергию от источников, то эти процессы также должны быть равновесными. Из условия обратимости следует, что теплообмен с окружающей средой может происходить только в равновесном изотермном процессе при температуре T_0. Процесс обмена работой также должен быть равновесным, но при этом нужно учесть, что не вся работа, совершаемая системой, может быть отдана потребителю: часть ее должна быть затрачена на вытеснение соответствующего объема окружающей среды с противодавлением p_0. Поэтому при вычислении функций работоспособности учитывается только полезная работа $l_п$, равная разности работы деформации системы $l_{1\text{-}0}$ и работы по вытеснению объема окружающей среды:

$$l_п = \int_{(1)}^{(0)} p\,dv - \int_{(1)}^{(0)} p_0\,dv = l_{1\text{-}0} - p_0(v_0 - v_1) \qquad (727)$$

Полезной работой проточной системы является *располагаемая работа* l_0, так как при выводе уравнения (48) работа вытеснения окружающей среды (работа проталкивания) была учтена.

§ 139. Функции работоспособности. Эксергия

Для получения функции работоспособности проточной термодинамической системы рассмотрим процессы, в результате которых рабочее тело, поступая в систему с начальным состоянием *1* (рис. 163), изменяет свое состояние до состояния 0, соответствующего равновесию с окружающей средой (давление p_0 и температура T_0). При этом рабочее тело отдает потребителю некоторое количество располагаемой (полезной) работы l_0. Вначале проводится адиабатный процесс *1-2*, в ходе которого рабочее тело обменивается с окружающей средой некоторым количеством работы, а температура рабочего тела становится равной температуре источника теплоты.

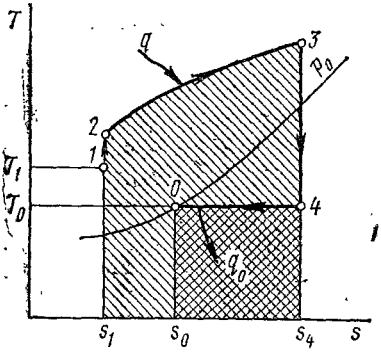

Рис. 163. Определение работоспособности проточной системы, получающей теплоту от источника с переменной температурой

В процессе *2-3* рабочее тело получает от источника теплоту в количестве q так, что температура рабочего тела все время равна температуре источника (для выполнения условия обратимости). В адиабатном процессе *3-4* рабочее тело изменяет свою температуру до температуры окружающей среды, совершая работу. Если при достижении температуры T_0 давление рабочего тела оказалось не равным давлению окружающей среды, то для достижения равновесия совершается изотермный процесс *4-0*, в котором рабочее тело отдает окружающей среде некоторое количество теплоты q_0.

Суммарные количества располагаемой работы и теплоты, которыми обменивается рабочее тело с источником теплоты, потребителем работы и окружающей естественной средой при переходе от состояния *1* к состоянию *0*, связаны уравнением первого закона термодинамики для проточной системы

$$l_0 = (i_1 - i_0) + q - q_0. \qquad (728)$$

Суммарное изменение энтропии определяется суммой изменений энтропии рабочего тела $\Delta s_{рт}$, источника теплоты $\Delta s_и$ и естественной окружающей среды Δs_0:

$$\Delta s_\Sigma = \Delta s_{р.т} + \Delta s_и + \Delta s_0. \qquad (729)$$

Изменение энтропии рабочего тела

$$\Delta s_{р.т} = s_0 - s_1, \qquad (730)$$

где s_0 — энтропия рабочего тела при температуре T_0 и давлении p_0, соответствующих равновесию с окружающей средой; s_1 — энтропия рабочего тела в исходном состоянии.

Изменение энтропии источника теплоты

$$\Delta s_{\text{и}} = -\Delta s_{2\text{-}3} = -\int_{(2)}^{(3)} dq/T, \tag{731}$$

причем интеграл берется по всему процессу подвода теплоты к рабочему телу. Знак минус перед интегралом учитывает тот факт, что энтропия источника в результате отдачи теплоты убывает. Изменение энтропии окружающей среды с учетом постоянства ее температуры

$$\Delta s_0 = s_4 - s_0 = \int_{(4)}^{(0)} dq_0/T_0 = q_0/T_0. \tag{732}$$

Здесь q_0 — алгебраическая величина. Если в процессе *4-0* окружающая среда получает теплоту от рабочего тела (как в примере на рис. 163), то энтропия среды возрастает и q_0 положительна; если же изотермный процесс происходит с поглощением теплоты рабочим телом из окружающей естественной среды, то энтропия среды убывает и количество теплоты q_0 отрицательно.

Таким образом,

$$\Delta s_\Sigma = (s_0 - s_1) - \int_{(2)}^{(3)} dq/T + q_0/T, \tag{733}$$

откуда

$$q_0 = T_0 \Delta s_\Sigma - T_0 (s_0 - s_1) + T \int_{(2)}^{(3)} dq/T. \tag{734}$$

Подставляя (734) в (728), получаем количество располагаемой (полезной) работы, совершаемой рабочим телом в проточной системе:

$$l_0 = (i_1 - i_0) - T_0 (s_1 - s_0) + \left(q_0 - T_0 \int_{(2)}^{(3)} \frac{dq}{T} \right) - T_0 \Delta s_\Sigma. \tag{735}$$

Работа, совершаемая системой, имеет максимальное значение при условии полной обратимости всех процессов. При этом суммарное изменение энтропии всех тел, участвующих в равновесных, обратимых процессах, должно равняться нулю, т. е. $\Delta s_\Sigma = 0$. В связи с этим уравнение (735) можно переписать в виде

$$l_0^{\max} = (i - i_0) - T_0 (s - s_0) + \left(q - T_0 \int_{(2)}^{(3)} dq/T \right). \tag{736}$$

При отсутствии источников первичной теплоты $dq = q = 0$ и работа может быть совершена только за счет собственной энергии рабочего тела, проходящего через проточную систему. В этом случае уравнение (736) получит вид

$$Э = (i - i_0) - T_0 (s - s_0). \qquad (737)$$

Функция работоспособности $Э$ рабочего тела в проточной системе получила название *эксергии*. Таким образом, *эксергией называется максимальное количество располагаемой работы, которое может быть получено от рабочего тела в проточной системе в результате перехода рабочего тела в состояние равновесия с окружающей средой при условии, что окружающая естественная среда является единственным источником (или приемником) теплоты.*

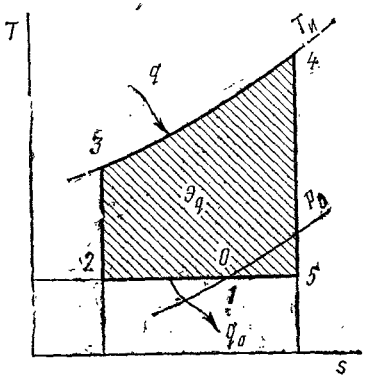

Рис. 164. Определение работоспособности теплоты, получаемой от источника с переменной температурой $T_и$

При фиксированных значениях параметров конечного состояния p_0 и T_0, определяемых температурой и давлением окружающей среды, значение эксергии рабочего тела зависит только от его начального состояния. Поэтому эксергию считают функцией состояния рабочего тела при заданных условиях в окружающей среде.

Для определения функции работоспособности теплоты следует рассмотреть случай, когда начальное состояние рабочего тела совпадает с его конечным состоянием (рис. 164). В данном случае совершение работы возможно только за счет первичной теплоты, получаемой рабочим телом от источника. Это эквивалентно получению работы в термодинамическом цикле *2-3-4-5*, когда рабочее тело периодически проходит через одни и те же состояния и его собственная энергия не расходуется на совершение работы. При таких условиях $i_1 = i_0$ и $s_1 = s_0$. Следовательно, $\Delta i_{р.т} = 0$ и $\Delta s_{р.т} = 0$, а уравнение (736) дает функцию работоспособности теплоты, которую называют также *эксергией теплоты*

$$Э_q = q - T_0 \int dq/T. \qquad (738)$$

Эксергия теплоты характеризует превращение теплоты в работу в цикле, поэтому для ее выражения не используются параметры состояния рабочего тела, совершающего цикл, а сама эксергия теплоты не является функцией состояния.

Для определения функции работоспособности рабочего тела в непроточной системе можно использовать уравнение первого закона термодинамики для закрытой системы (20). В этом случае выражение для максимальной работы за-

крытой системы при наличии подвода теплоты к ней от источника теплоты имеет вид

$$l^{max} = (u - u_0) - T_0 (s - s_0) + (q - T_0 \int dq/T). \qquad (739)$$

Подстановка полученного выражения в формулу (727) дает функцию работоспособности закрытой системы (максимальной полезной работы)

$$l_п^{max} = (u - u_0) - T_0 (s - s_0) + (q - T_0 \int dq/T) - p_0 (v - v_0). \qquad (740)$$

При отсутствии подвода теплоты от источника $dq = q = 0$, поэтому функция работоспособности рабочего тела в закрытой системе $Э_с$ (которую иногда называют эксергией закрытой системы) может быть выражена

$$Э_с = (u - u_0) - T_0 (s - s_0) - p_0 (v - v_0). \qquad (741)$$

Как и эксергия, эта функция является функцией состояния при фиксированных параметрах окружающей среды.

Как правило, рабочее тело, покидающее тот или иной элемент преобразователя энергии (теплосиловой установки, холодильной машины и т. п.), не находится в состоянии равновесия с окружающей средой и поэтому сохраняет некоторую работоспособность. При этом работа, совершаемая рабочим телом в данном элементе установки, меньше максимально возможной, т. е. меньше, чем значение соответствующей функции работоспособности системы на величину эксергии рабочего тела, покидающего систему. Чтобы выразить наибольшее количество работы, которое в этом случае можно получить от системы, следует из функции работоспособности системы (736) вычесть эксергию уходящего рабочего тела и прибавить то количество первичной энергии $l_и$, которое система может получить от источников в форме работы и превратить в полезную работу (или использовать для увеличения работоспособности рабочего тела).

С учетом сказанного, а также выражений (737) и (738) уравнение для определения максимального количества полезной работы, которое может быть получено от системы, должно иметь вид

$$l_0^{max} = Э_1 - Э_2 + Э_q + l_и. \qquad (742)$$

Здесь $Э_1$ и $Э_2$ — эксергии рабочего тела соответственно на входе в систему и на выходе из нее.

§ 140. Графическое изображение максимальной работоспособности. Эксергетические диаграммы

Эксергия рабочего тела и эксергия теплоты допускают их наглядное представление на диаграммах состояния.

Изменение энтальпии идеального газа, входящее в формулу (737), изображается пл. *2'211'* под изобарой $p_1 = const$ (рис. 165, *а*), а количество теплоты в изотермном процессе *A-0* — пл. *1'A00'*. Таким

образом, эксергия идеального газа в проточной системе изображается на sT-диаграмме алгебраической суммой площадей под соответствующими участками изобары p_1 и изотермы T_0 с учетом их знаков. Эксер-

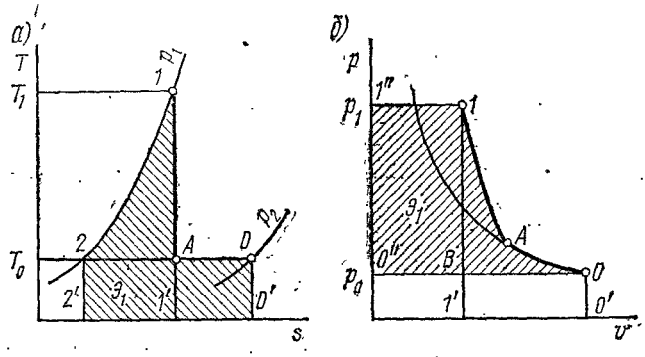

Рис. 165. Определение эксергии рабочего тела:
а — с помощью sT-диаграммы; *б* — с помощью vp-диаграммы для проточной и закрытой систем

гия рабочего тела представляет собой располагаемую работу, поэтому на vp-диаграмме (рис. 165, *б*) ей соответствует пл. $1''1A00''$. Эксергии рабочего тела в закрытой системе на vp-диаграмме соответствует пл. $1A0B$, представляющая собой разность работы расширения (пл. $1'1A00'$) и работы вытеснения окружающей среды (пл. $1'B'00'$). Определение эксергии на vp-диаграмме возможно не только для идеального газа, но и для реальных рабочих тел, если линии адиабатного 1-A и изотермного A-0 процессов будут нанесены на поле диаграммы в соответствии с уравнениями этих процессов для рабочих тел.

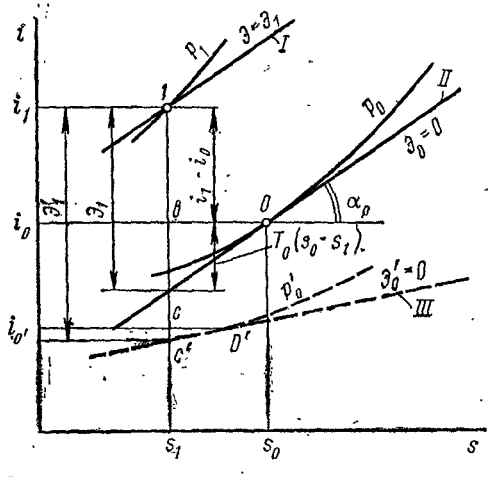

Рис. 166. Изображение эксергии рабочего тела на si-диаграмме:
I — линия $Э_1$ = const; *II* — линия окружающей среды при T_0; p_0; *III* — линия окружающей среды при T_0' и p_0'

Эксергия теплоты (738) изображается на sT-диаграмме (рис. 164) площадью цикла 2-3-4-5.

Графическое определение эксергии рабочего тела для реальных веществ можно произвести с помощью si-диаграммы (рис. 166). Уравнение (737) для этой цели следует представить в виде

$$Э = (i - T_0 s) - (i_0 - T_0 s_0).$$

Состояниям с нулевой эксергией соответствует прямая II, проходящая через точку O, характеризующую состояние рабочего тела в равновесии с окружающей средой (т. е. при $s = s_0$ и $i = i_0$), и имеющая угловой коэффициент T_0. Эта прямая является касательной к изобаре $p = p_0$ в точке O, так как в соответствии с формулой (105)

$$\operatorname{tg} \alpha_p = (\partial i / \partial s)_{p=p_0} = T_0.$$

Из рис. 166 видно, что $1b = i_1 - i_0$; $bc = bO = \operatorname{tg} \alpha \cdot T_0 (s_0 - s_1)$ и $Э_1 = (i_1 - i_0) + T_0 (s_0 - s_1) = 1b + bc = 1c$. Следовательно, эксергия рабочего тела в проточной системе изображается длиной вертикального отрезка $1c$ между точкой 1, соответствующей состоянию рабочего тела, и точкой c на прямой окружающей среды $Э_0 = 0$. На si-диаграмме можно нанести линии постоянной эксергии $Э = \text{const}$, которые идут параллельно линии окружающей среды, например линия I ($Э_1 = \text{const}$) на рис. 166.

Были предложены также диаграммы, на которых эксергия выбрана в качестве одной из координат (энтропия — эксергия, энтальпия — эксергия и др.). Однако каждая из таких диаграмм действительна только при одних, определенных параметрах окружающей среды p_0, T_0, что значительно ограничивает их применение. В этом отношении si-диаграмма более удобна, так как для определения эксергии при изменении условий окружающей среды с p_0, T_0 на p_0', T_0' достаточно провести новую линию III окружающей среды при p_0' и T_0'. Значение эксергии рабочего тела $Э_1'$ в состоянии 1 в новых условиях изображается отрезком прямой $1c'$.

§ 141. Влияние необратимости на работоспособность термодинамических систем. Эксергетические потери и эксергетический КПД

Любая необратимость процессов преобразования энергии приводит к уменьшению фактической работы, отдаваемой потребителю, по сравнению с максимально возможной работой, определяемой уравнениями (736), (739), (740). Потери возможной работы при этом выражаются через изменения энтропии, вызванные необратимостью процессов.

Как известно, уравнение первого закона термодинамики в форме (48) справедливо как для равновесных, так и для неравновесных процессов, если под l_0 и q понимаются соответственно количества внешней работы и внешней теплоты, т. е. количества энергии, переходящие между системой и телами окружающей среды. Поэтому выражение для работы проточной системы пригодно не только для равновесных, но и для неравновесных процессов. Различие состоит в том, что при наличии необратимых (индекс «н») процессов

$$\Delta s_{\Sigma}^{н} > 0. \qquad (743)$$

Поэтому фактическая работоспособность системы уменьшается по сравнению с максимальной на величину

$$П = T_0 \Delta s_{\Sigma}^{н}, \qquad (744)$$

которая получила название *эксергетических потерь*. В этом случае

$$l_0 = l_0^{\max} - T_0 \Delta s_{\Sigma}^{\text{н}}. \qquad (745)$$

Уравнение (745) выражает закон Гюи — Стодолы и свидетельствует о том, что уменьшение полезной работы, вызванное наличием необратимых процессов, равно призведению температуры окружающей среды на приращение энтропии всех участвующих в процессах тел.

Введение и использование понятия эксергии дает возможность количественно определить влияние неравновесности термодинамических процессов на эффективность преобразования энергии. Уравнение (745) показывает, что необратимость уменьшает количество энергии, которое может быть получено в форме работы. Уравнение (744) позволяет найти эти потери. Установки, работающие полностью обратимо, не обладают такими потерями и являются с термодинамической точки зрения идеальными. Степень термодинамического совершенства реальных установок определяется тем, насколько велики в этих установках эксергетические потери, вызванные необратимостью.

В настоящее время для оценки влияния необратимости используются два метода. В основу метода эксергетических потоков положен подсчет потоков эксергии рабочих тел, входящих в систему, подводимой теплоты и потоков эксергии, покидающих систему. При этом учитываются эксергия потока рабочего тела по уравнению (737), эксергия потоков теплоты по уравнению (738), а также подводимая и отводимая организованная энергия $l_{\text{и}}$, т. е. работа всех видов. Для определения эксергии рабочих тел и теплоты удобно использовать эксергетические диаграммы. Если рабочее тело, покидающее систему, имеет ненулевую эксергию, то она учитывается только в тех случаях, когда рабочее тело предназначено для получения от него работы в каких-либо других установках (например, сжатый воздух от компрессора, предназначенный для привода пневматических машин). При наличии необратимых процессов в системе суммарный поток отводимой эксергии всегда меньше суммарного потока подводимой эксергии на величину эксергетических потерь. Термодинамическое совершенство системы характеризуется *эксергетическим* КПД

$$\eta_{\text{э}} = Э_{\text{полезн}} / Э_{\text{затр}}, \qquad (746)$$

определяемым в виде отношения полезно используемой эксергии, пересекающей границу системы, к затрачиваемой эксергии.

Метод эксергетических потерь основан на подсчете эксергетических потерь в пределах каждого участка (узла) системы по уравнению (744). Для этого требуется определить увеличение энтропии под действием необратимости в каждом узле. Вследствие аддитивности энтропии и постоянства температуры T_0 общая потеря эксергии в системе равна сумме эксергетических потерь в отдельных узлах. Относительное влияние необратимости процессов в отдельном узле на снижение общей термодинамической эффективности системы характеризуется *коэффициентом эксергетических потерь*, представляю-

щим собой отношение потерь эксергии на данном участке к полной эксергии, вводимой в систему:

$$\Omega_i = \Pi_i / Э_{вх}. \qquad (747)$$

Можно также рассматривать коэффициент эксергетических потерь, отнесенный к эксергии, входящей в данный узел установки:

$$\Omega_i' = \Pi_i / Э_{вх\,i}. \qquad (748)$$

Коэффициент эксергетических потерь системы связан с ее полным эксергетическим КПД простым соотношением

$$\eta_э = 1 - \Sigma\Omega_i. \qquad (749)$$

§ 142. Эксергетический анализ работы тепловых машин

Для иллюстрации применения в термодинамике методов эксергетического анализа ниже приводится ряд примеров оценки термодинамических процессов или работы элементов тепловых установок с использованием понятия эксергии.

1. Процессы адиабатного расширения рабочего тела с совершением работы, происходящие в реальных устройствах, например при ускорении потока газа в соплах, при расширении газа или пара в турбинах, детандерах и т. п., всегда характеризуются наличием некоторой необратимости, вызванной трением в потоке. Это приводит к возрастанию энтропии рабочего тела и к уменьшению фактической работы в процессе. Таким образом, реальный адиабатный процесс не является изоэнтропным процессом. Потерю работы, вызванную необратимостью, можно определить с помощью *si*-диаграммы, если начальное и конечное состояния рабочего тела являются равновесными и могут быть изображены на диаграммах состояния. Линия самого процесса может быть изображена на диаграммах лишь условно, так как промежуточные состояния рабочего тела в ходе процесса не являются равновесными.

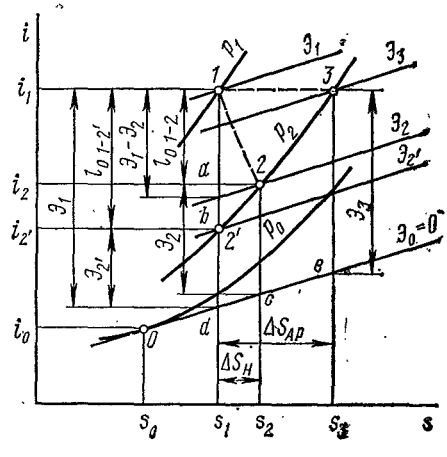

Рис. 167. Потери эксергии при необратимом адиабатном расширении

Рассмотрим адиабатное расширение рабочего тела от начального p_1 до конечного давления p_2. При отсутствии необратимости процесс *1-2'* на рис. 167 является изоэнтропным.

Располагаемая работа в этом случае равна разности энтальпий начального и конечного состояний рабочего тела и одновременно разности эксергий в этих же состояниях. Следовательно,

$$l_{0,\,1\text{-}2'} = i_1 - i_{2'} = Э_1 - Э_{2'}.$$

Наличие необратимости, вызванной действием трения в потоке, приводит к возрастанию энтропии рабочего тела на величину $\Delta s_н$, в результате чего конечное состояние рабочего тела изобразится точкой *2*, расположенной на изобаре конечного давления p_2. Располагаемая работа в реальном процессе по-прежнему равна разности энтальпий начального и конечного состояний $l_{0,1\text{-}2} = i_1 - i_2$ и изображается длиной отрезка *1a*. Вследствие роста энтропии процесс сопровождается эксергетическими потерями, которые подсчитываются по формуле (744). Так как линия $Э_2 = \text{const}$ параллельна линии $Э_0 = 0 = \text{const}$, а тангенс угла наклона этих линий к оси абсцисс равен T_0, то из треугольника *2ab* определяется потеря работоспособности в виде отрезка *ab*. Изменение эксергии между начальным и конечным состояниями рабочего тела характеризуется длиной отрезка *1b*. Таким образом, $П = T_0 \Delta s_н = \text{tg}\alpha_p \cdot 2a = ab$ и $Э_1 - Э_2 = (i_1 - i_2) - T_0 (s_1 - s_2) = 1a + ab = 1b$.

При определении эксергетического КПД процесса адиабатного расширения за полезную эксергию принимают фактическую располагаемую работу процесса *1-2*. Учитывая, что эксергия уходящего рабочего тела обычно используется в последующих узлах установки, в качестве затрат эксергии принимают разность между эксергиями рабочего тела в начальном и конечном состояниях

$$\eta_Э = l_{0,\,1\text{-}2}/(Э_1 - Э_2) = 1a/1b.$$

В теории расширительных машин влияние трения обычно характеризуют так называемым внутренним относительным изоэнтропным КПД $\eta_{0\,i}$, который равен отношению фактической располагаемой работы $l_{0,\,1\text{-}2}$ реального процесса *1-2* к располагаемому перепаду энтальпии, т. е. к располагаемой работе процесса изоэнтропного расширения $e_{0,\,1\text{-}2}$.

$$\eta_{0i} = l_{0,\,1\text{-}2}/l_{0,\,1\text{-}2'} = (i_1 - i_2)/(i_1 - i_{2'}) = 1a/12'.$$

Разность между теоретической и фактической работой процесса расширения представляет собой работу трения $l_{тр} = i_2 - i_{2'}$ и изображается длиной отрезка *a2'*. Из сравнения длин отрезков *1 b* и *12'* видно, что потеря работоспособности рабочего тела при наличии трения меньше, чем затрата работы на трение, а эксергетический КПД имеет более высокое значение, чем внутренний относительный КПД. Это объясняется тем, что работа трения не является полностью потерянной: будучи воспринята рабочим телом в форме теплоты, эта энергия увеличивает работоспособность тела и впоследствии частично может быть все-таки возвращена в форме работы.

2. Дросселирование. Процесс адиабатного дросселирования, протекающий без совершения работы, изображается на *si*-диаграмме условной линией *1-3* (рис. 167). Энтальпия рабочего тела при этом в начальном и конечном состояниях одинакова ($i_1 = i_3$). Так как работа в процессе *1-3* равна нулю, то равны нулю внутренний относительный КПД и эксергетический КПД, если рассматривать процесс дросселирования лишь как предельный случай адиабатного расширения. Однако из рис. 167 видно, что эксергия рабочего тела после дросселиро-

вания не равна нулю, т. е. рабочее тело сохраняет определенную работоспособность, хотя и пониженную по сравнению с начальным состоянием. Снижение работоспособности рабочего тела при дросселировании нередко используется при регулировании поточных машин с целью снижения их мощности. Если рассматривать эксергию рабочего тела после дросселирования как полезную, а эксергию до дросселирования — как затраченную, то эксергетический КПД процесса дросселирования выразится отношением

$$\eta_{Э}^{др} = Э_3/Э_1 = 3e/1d.$$

3. Теплообмен при конечной разности температур. Передача теплоты в теплообменных аппаратах происходит при конечной разности температур между греющим и обогреваемым теплоносителями, т. е. является неравновесным процессом. В результате теплообмена происходят уменьшение работоспособности греющего и возрастание работоспособности обогреваемого теплоносителя. Наличие необратимости (конечной разности температур) приводит к возникновению потерь работоспособности (эксергетических потерь). На рис. 168 показаны схема противоточного теплообменника и характер изменения температур теплоносителей в нем. Считая, что теплоемкости теплоносителей постоянны, а давление каждого из потоков неизменно, т. е. пренебрегая гидравлическими сопротивлениями, запишем эксергию теплоты, отдаваемой греющим и получаемой обогреваемым теплоносителями:

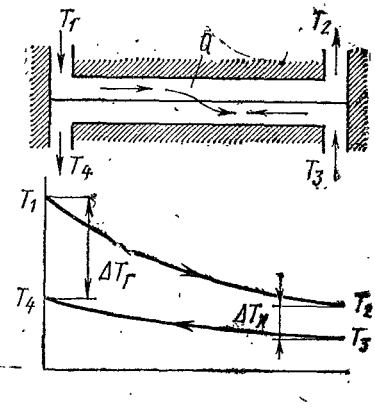

Рис. 168. К определению эксергетических потерь в теплообменном аппарате

$$Э_{q'} = Q' + T_0 \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ'}{T'} = Q' + T_0 \int_{T_1}^{T_2} \frac{m' c_p' dT'}{T'} = Q' + T_0 m' c_p' \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$Э_{q''} = Q'' + T_0 \int_{T_3}^{T_4} \frac{dQ''}{T''} = Q'' + T_0 \int_{T_3}^{T_4} \frac{m'' c_p'' dT''}{T''} = Q'' + T_0 m'' c_p'' \ln \frac{T_4}{T_3}$$

Здесь Q' и Q'' — количества теплоты; m' и m'' — массовые расходы теплоносителей; c_p' и c_p'' — их теплоемкости.

Эксергетическая потеря выразится в виде разности эксергий теплоты:

$$П = Э_{q'} - Э_{q''} = (Q' - Q'') + T_0 (m' c_p' \ln T_2/T_1 - m'' c_p'' \ln T_4/T_3).$$

Эксергетический КПД теплообменного аппарата определится отношением эксергии теплоты, полученной обогреваемым теплоносителем, к эксергии теплоты, отданной греющим теплоносителем: $\eta_{Э}^{то} =$

$= Э''_q/Э'_q$. В простейшем случае $m' = m'' = m$ и $c'_p = c''_p = c_p$. Если $T_3 = T_2 + \Delta T_х$ и $T_4 = T_1 - \Delta T_г$, то эксергетические потери

$$П = T_0 mc_p \ln \frac{T_2 T_4}{T_1 T_3} = T_0 mc_p \ln \frac{1 - \Delta T_г/T_1}{1 - \Delta T_х/T_2}.$$

Эта формула показывает влияние конечной разности температур при теплопередаче на потерю работоспособности рабочих тел.

4. Газотурбинная установка. На рис. 169, *а* показана схема простейшей замкнутой ГТУ без регенератора, а на рис. 169, *б* — идеальный и реальный (с учетом необратимости процессов расширения и сжатия) циклы в sT-диаграмме. При определении эксергетических потерь в це-

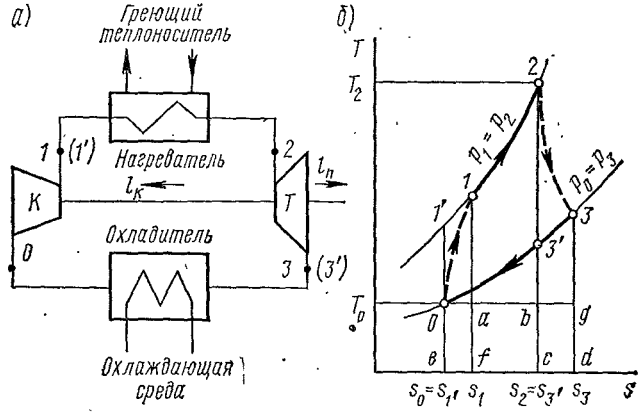

Рис. 169. Эксергетический анализ газотурбинной установки: *а* — схема замкнутой ГТУ; *К* — компрессор; *Т* — турбина; *б* — sT-диаграмма циклов

лях упрощения часто принимается, что рабочее тело является идеальным газом, а его теплоемкость не зависит от температуры и отсутствуют потери на трение в трубопроводах, нагревателе и холодильнике (т. е. процессы *1-2* и *3-0* считаются изобарными).

Полезная работа цикла $l_п$ находится в виде разности между работой турбины $l_т$ и работой привода компрессора $l_к$:

$$l_п = l_т - |l_к| = \eta_т l'_т - |l'_к|/\eta_к. \qquad (750)$$

Здесь $\eta_т$ и $\eta_к$ — внутренние относительные КПД соответственно турбины и компрессора, а

$$l'_т = i_2 - i_{3'} = c_p(T_2 - T_{3'}); \quad l_т = i_2 - i_3 = c_p(T_2 - T_3); \qquad (751)$$

$$|l'_к| = i_{1'} - i_0 = c_p(T_{1'} - T_0); \quad |l_к| = i_1 - i_0 = c_p(T_1 - T_0). \qquad (752)$$

Эксергетические потери в турбине вычисляются по формуле (744) $П_т = T_0(s_3 - s_2)$ и изображаются пл. *cbgd* на sT-диаграмме. Эти потери можно выразить через степень повышения давления в цикле и

внутренний КПД турбины, определив температуру в конце расширения из (751):

$$T_3 = T_2 [1 - \eta_т (1 - \pi^{-(k-1)/k})] = T_2 [1 - \eta_т (\lambda - 1)/\lambda],$$

где $\pi = p_3/p_2$ и $\lambda = T_2/T_3 = \pi^{(k-1)/k}$.

Тогда

$$\Delta s_{3\text{-}2} = s_3 - s_2 = c_p \ln T_3/T_2 - R \ln p_3/p_2 = c_p [\lambda - \eta_т (\lambda - 1)].$$

Следовательно, эксергетическая потеря в турбине

$$П_т = c_p T_0 \ln [\lambda - \eta_т (\lambda - 1)].$$

Потери эксергии в охладителе газов обусловлены тем, что эксергия охлаждающей среды, как правило, не используется, хотя ее средняя температура после охладителя заметно выше температуры окружающей среды. Термодинамически это равносильно полностью необратимому процессу теплообмена уходящих из турбины газов (температура которых при этом снижается с T_3 до T_0) с окружающей средой, имеющей постоянную температуру T_0. Таким образом, потери эксергии в охладителе равны эксергии отходящих газов

$$П_{охл} = Э_{q_{3\text{-}0}} = q_{3\text{-}0} - T_0 \int_{(3)}^{(0)} \frac{dq}{T} = (i_3 - i_0) - T_0 (s_3 - s_0)$$

и изображаются пл. *03g*.

Потери эксергии в компрессоре $П_к = T_0 (s_1 - s_0)$ изображаются пл. *e0af*.

По формуле (752) можно найти температуру T_1 через повышение давления и внутренний КПД компрессора: $T_1 = T_0 [1 + (\lambda - 1)/\eta_к]$. Так как $s_1 - s_0 = c_p \ln (T_1/T_0) - R \ln (p_1/p_0) = c_p (\eta_к + \lambda - 1)/(\eta_к \lambda)$, то

$$П_к = c_p T_0 \ln [(\eta_к + \lambda - 1)/(\eta_к \lambda)].$$

При определении эксергетического КПД цикла полезную работу относят к приращению эксергии рабочего тела $Э_2 - Э_1$ в нагревателе. Поэтому

$$\eta_{эц} = l_п/(Э_2 - Э_1) = [(Э_2 - Э_1) - \Sigma П_i]/(Э_2 - Э_1) = 1 - \Sigma П_i/(Э_2 - Э_1). \quad (753)$$

Здесь $\Sigma П_i$ — сумма эксергетических потерь во всех элементах установки, за исключением нагревателя.

Увеличение эксергии рабочего тела в нагревателе равно эксергии теплоты, полученной рабочим телом:

$$Э_2 - Э_1 = Э_{q_{1\text{-}2}} = q_{1\text{-}2} - T_0 \int_{(1)}^{(2)} dq/T = (i_2 - i_1) - T_0 (s_2 - s_1).$$

Эта величина на sT-диаграмме изображается пл. *a12b*. Температура газов T_2 перед турбиной выбирается по условиям прочности деталей турбины и является, таким образом, заданной. Если ввести обозначение $\tau = T_2/T_1$, то

$$Э_2 - Э_1 = c_p (T_2 - T_1) - T_0 c_p \ln (T_2/T_1) =$$
$$= c_p T_0 (\tau - 1 + (\lambda - 1)\lambda - \ln [\tau\eta_к/(\eta_к + \lambda - 1)].$$

Таким образом, эксергетический КПД цикла можно представить в виде

$$\eta_{Эц} = 1 - \frac{П_т + П_{охл} + П_к}{Э_2 - Э_1} = \frac{l_т - |l_к|}{Э_2 - Э_1},$$

или

$$\eta_{Эц} = \frac{\eta_т c_p T_2 \dfrac{\lambda - 1}{\lambda} - \dfrac{c_p T_0}{\eta_к}(\lambda - 1)}{c_p T_0 [\tau - 1 + (\lambda - 1)/\lambda - \ln \tau\eta_к/(\eta_к + \lambda - 1)]} =$$
$$= \frac{\eta_т \tau (\lambda - 1)/\lambda - (\lambda - 1)/\eta_т}{\tau - 1 + (\lambda - 1)/\lambda - \ln \tau\eta_к/(\eta_к + \lambda - 1)}. \qquad (754)$$

Коэффициенты эксергетических потерь для отдельных элементов установки составят:

для турбины

$$\Omega_т = П_т/(Э_2 - Э_1) = [T_0 (s_3 - s_2)]/(Э_2 - Э_1); \qquad (755)$$

для компрессора

$$\Omega_к = П_к/(Э_2 - Э_1) = [T_0 (s_3 - s_2)]/(Э_2 - Э_1); \qquad (756)$$

для охладителя

$$\Omega_{охл} = П_{охл}/(Э_2 - Э_1) = [(i_3 - i_0) - T_0 (s_3 - s_0)]/(Э_2 - Э_1). \qquad (757)$$

При определении эксергетического КПД установки в целом полезную работу (с учетом механических потерь, расхода работы на привод вспомогательных механизмов и др.) следует относить к изменению эксергии первичных источников энергии, которые применяются для получения теплоты. Если нагревателем служит камера сгорания, то вводимая в установку эксергия равна эксергии топлива $Э_т$, значение которой близко к значению так называемой высшей теплоте сгорания топлива. Однако при сжигании органических топлив в камерах сгорания происходят большие потери эксергии, доходящие до 50%. Это вызвано тем, что по условиям прочности деталей установок допускаемая максимальная температура рабочего тела значительно ниже максимальной теоретической температуры горения топлив. Эта вынужденная разница температур эквивалентна, в смысле влияния на работоспособность, необратимому теплообмену между источником теплоты и рабочим телом при такой же разности температур.

5. Газовая холодильная машина [6]. Схема простой газовой холодильной машины с противоточным теплообменником-регенератором показана на рис. 170, *а*. В качестве холодильного агента выбран идеаль-

ный газ с постоянной теплоемкостью, а падение давления из-за трения в трубопроводах и теплообменных аппаратах не учитывается. Далее принимается, что в компрессоре K происходит адиабатное, но не изоэнтропное сжатие газа, теплообмен в концевом холодильнике происходит при постоянной температуре охлаждающей среды, равной T_0, и при переменной температуре хладоагента, а в холодильной камере XK — при постоянной температуре холодильной камеры $T_{х.к}$ и также при переменной температуре хладоагента. Соответствующие температурные разности обусловливают внешнюю необратимость цикла и эк-

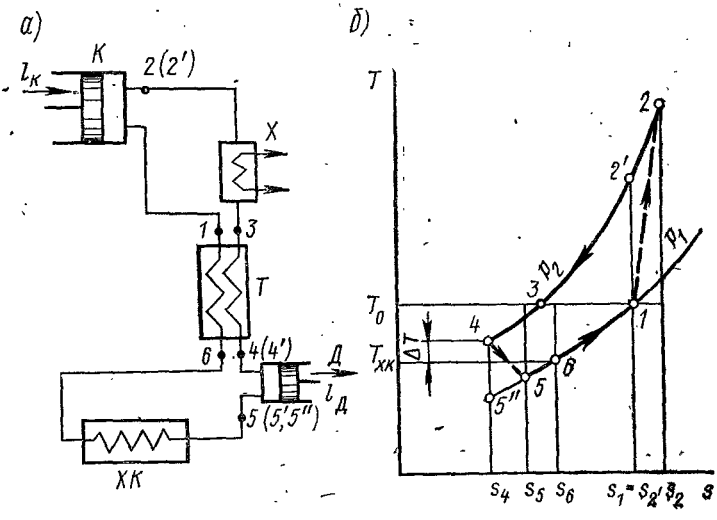

Рис. 170. Эксергетический анализ холодильной машины:

а — схема газовой холодильной машины; *К* — компрессор, *Х* — холодильник, *Т* — противоточный теплообменник-регенератор, *Д* — детандер, *ХК* — холодильная камера; *б* — *sT*-диаграмма циклов

сергетические потери. Внутренняя необратимость вызвана возрастанием энтропии в процессах сжатия в компрессоре (процесс *1-2* на рис. 170, *б*) и расширения в детандере *Д* (процесс *4-5*), а также наличием конечной разности температур между прямым и обратным потоками хладоагента в противоточном теплообменнике. Эксергетическая эффективность холодильной машины характеризуется отношением минимальной работы, затрачиваемой в полностью обратимом обратном цикле для переноса теплоты (равной холодопроизводительности) от холодильной камеры (с температурного уровня $T_{х.к}$) к окружающей естественной среде (на температурный уровень T_0), к фактической затрате работы в реальном необратимом цикле. Минимальная работа холодильного цикла равна работоспособности теплоты, отводимой от холодильной камеры: $l_{min} = q_0 (T_0 - T_{х.к})/T_{х.к}$. Работа в реальном цикле равна разности между работой компрессора $|l_к|$ и работой детандера $l_д$: $l_{дейст} = |l_к| - \eta_м l_д$.

Механические потери учтены через механический КПД детандера $\eta_м$. Эксергетический КПД холодильной машины можно представить в виде отношения

$$\eta_э = l_{min}/l_{дейст} = [(T_0 - T_{х.к})/T_{х.к}]/(q_0/l_{дейст}).$$

Работа компрессора в реальном процессе *1-2*

$$|l_к| = i_2 - i_1 = \frac{i_{2'} - i_1}{\eta_к} = \frac{c_p(T_{2'} - T_1)}{\eta_к} = \frac{c_p T_0}{\eta_к}(\pi^{(k-1)/k} - 1) =$$

$$= c_p T_0 \frac{\lambda - 1}{\lambda}, \qquad (758)$$

где $\Pi = p_1/p_2$ и $\lambda = T_{2'}/T_1 = \Pi^{(k-1)/k}$.

Работа детандера

$$l_д = i_4 - i_5 = \eta_д(i_4 - i_{5''}) = \eta_д c_p(T_{хк} + \Delta T - T_{5''}) =$$

$$= \eta_д c_p(T_{х.к} + \Delta T)(1 - \pi^{-(k-1)/k}) = \eta_д c_p(T_{х.к} + \Delta T)\frac{\lambda - 1}{\lambda}. \qquad (759)$$

Холодопроизводительность реального цикла равна количеству теплоты, получаемому хладоагентом в процессе *5-6*:

$$q_0 = q_{5-6} = c_p(T_6 - T_5) = c_p(T_{х.к} + \Delta T - T_5 - \Delta T) =$$

$$= c_p\left[\eta_д(T_{х.к} + \Delta T)\frac{\lambda - 1}{\lambda} - \Delta T\right].$$

Таким образом, эксергетический КПД

$$\eta_э = \frac{T_0 - T_{х.к}}{T_{х.к}} \; \frac{1 - A\dfrac{\lambda}{\lambda - 1}}{B\lambda - \eta_м},$$

где

$$A = \frac{\Delta T}{\eta_д(T_{х.к} + \Delta T)} \quad \text{и} \quad B = \frac{T_0}{\eta_к \eta_д(T_{х.к} + \Delta T)}$$

Из рис. 170, *б* видно, что работа детандера составляет небольшую долю работы, необходимой для привода компрессора. Поэтому в машинах небольшой мощности детандер нагружается тормозом и его работа передается окружающей среде в форме теплоты трения, что равносильно значению $\eta_м = 0$. Это уменьшает эксергетическую эффективность машины, но позволяет упростить машину за счет отказа от механизма передачи работы от детандера к компрессору.

Раздел седьмой

НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Глава XXIV
ПЛАЗМА

§ 143. Плазма в природе и технике

Плазмой называется вещество, находящееся в частично или полностью ионизованном состоянии и состоящее из положительно и отрицательно заряженных частиц в такой пропорции, что общий заряд равен нулю. Следовательно, плазма — это электрически нейтральная в макроскопическом масштабе смесь, в каждом кубическом сантиметре которой содержится n_e электронов, n_i положительных ионов, а в низкотемпературной плазме еще и n_a нейтральных атомов или молекул. Плазму часто называют четвертым состоянием вещества, так как ее свойства резко отличаются от свойств тех же веществ, находящихся во всех других известных состояниях.

Если $E_{прит}$ — энергия притяжения между атомами и молекулами вещества, $E_{кол}$ и $E_{кин}$ — энергия колебаний и кинетическая энергия атомов и молекул, $E_{ион}$ — энергия ионизации вещества (энергия связи электронов с ядром), то с энергетической точки зрения все состояния вещества характеризуются следующими соотношениями:

твердое состояние — $E_{кол} < E_{прит} > E_{кин}$;

жидкое состояние — $E_{кол} > E_{прит} > E_{кин}$;

газообразное состояние — $E_{ион} > E_{кин} > E_{прит}$;

плазменное состояние — $E_{кин} > E_{ион}$.

Переход вещества из одного состояния в другое определяется количеством теплоты, подведенной к веществу. При сообщении твердому телу достаточного количества теплоты оно превращается в жидкость, а затем в пар (газ). Дальнейшее нагревание и рост температуры приводят вначале к диссоциации сложных молекул, а затем к ионизации вещества, т. е. к образованию плазмы.

Плазма является не только нормальной формой существования вещества при температурах, больших 10^4 К, но и самым высокоэнергетичным состоянием, в котором средняя кинетическая энергия в расчете на одну частицу $E_{кин}$ такая же или больше энергии ионизации. Возможный диапазон этой энергии для плазмы очень велик и составляет 1 эВ $\lesssim E_{кин} \lesssim 2 \cdot 10^6$ эВ, тогда как для всех других состояний вещества (твердое, жидкое, газообразное) $0 < E_{кин} < 1$ эВ.

Во Вселенной плазма составляет более 99% — это вещество звезд, Солнца, газов межзвездного и межпланетного пространства. На Земле из-за низкой температуры и высокой плотности земного вещества и нижних слоев атмосферы естественной плазы практически нет и ее приходится создавать искусственно.

Получение плазмы низкотемпературной и особенно высокотемпературной связано с большими техническими трудностями. Для получения низкотемпературной плазмы широко применяют так называемые генераторы плазмы, или плазмотроны (рис. 171).

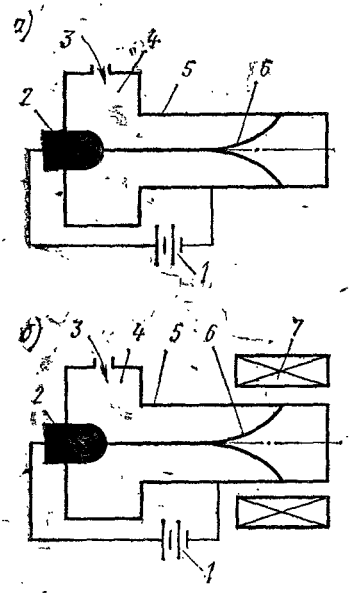

Рис. 171. Дуговые электродные плазмотроны постоянного тока:

а — с вихревой газовой стабилизацией электрической дуги; *б* — с комбинированной (вихревой и электромагнитной) стабилизацией дуги

Электрический ток (рис. 171, *а*) от источника питания *1* подводится к стержневому катоду *2* и цилиндрическому аноду *5*, между которыми горит электрический разряд (дуга) *6*. Рабочее вещество *3* в газообразном состоянии подается тангенциально в камеру *4* и, проходя через зону разряда, стабилизирует электрическую дугу, нагревается до высоких температур и переходит в плазменное состояние. В плазмотроне с комбинированной стабилизацией дуги (рис. 171, *б*) магнитная катушка *7*, установленная на аноде, создает внутри анода небольшое магнитное поле (обычно 8000 — 40 000 А/м), взаимодействие которого с электрическим полем разряда обеспечивает дополнительное вращение и стабилизацию дуги.

Такие плазмотроны обеспечивают получение максимальных температур на уровне $(5 \div 8) \cdot 10^4$ К, а среднемассовых $\sim 10^4$ К.

Всевозрастающий интерес ученых, инженеров и технологов к физике плазмы связан с необходимостью решения ряда важнейших фундаментальных и прикладных задач, в которых плазма должна выполнять сложную роль и высокотемпературного рабочего тела, и носителя электрических зарядов, и источника электромагнитных излучений в широком диапазоне длин волн, и электромагнитной силовой динамической системы, и активной среды с инверсной населенностью. К таким задачам относятся создание управляемых термоядерных реакторов, магнитогидродинамических преобразователей тепловой энергии в электрическую, электрореактивных плазменных двигателей для космических аппаратов, мощных лазеров на основе низкотемпературной плазмы сложного состава в качестве активной среды, плазмохимических реакторов, плазменно-технологических установок для плавки, резки, сварки и пайки металлов, нанесения различных покрытий и др.

Перспективность плазмы как рабочего вещества для различных энергетических и энерготехнологических процессов и устройств (известных и еще не разработанных) хорошо видна из диаграммы, изображенной на рис. 172, где в координатах n, E (плотность плазмы — энергия частицы) показана совокупность всех устройств, используемых для ускорения вещества. В течение тысячелетий человечество осваивало только область I (механические и газодинамические устройства), характеризуемую широким диапазоном плотности рабочего вещества и низкими значениями энергии частиц, и область II (ускорители заряженных частиц, в которых плотность рабочего вещества чрезвычайно мала, а энергия частиц велика).

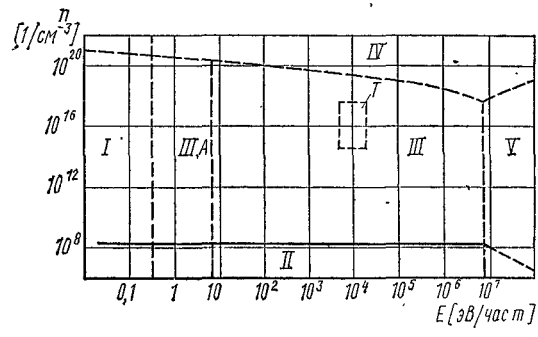

Рис. 172. Диаграмма «энергия частицы E — плотность n»

Плазма, как четвертое состояние вещества, на этой диаграмме занимает область III, причем все термоядерные системы занимают на диаграмме небольшой «островок» T, а дуговые и высокочастотные установки и генераторы низкотемпературной плазмы укладываются в узкую область III-А. Пути освоения и использования областей IV и V пока не известны. Различные плазмодинамические системы, принципы действия которых определены, определяются в настоящее время или будут определены в будущем, обладая уникальными параметрами рабочего вещества (высокие плотности и энергии частиц), обеспечат научно-технический прогресс не только в энергетике, но и во многих других областях науки и техники.

§ 144. Общие свойства плазмы

Процесс образования плазмы — это процесс ионизации нейтральных атомов и процесс последующей ионизации уже имеющихся ионов. Для превращения нейтрального атома в ион необходимо затратить определенную энергию, называемую *энергией ионизации* E_i, которая обычно выражается в электрон-вольтах (1 эВ = $1{,}6\cdot10^{-19}$ Дж). Если электрон, проходя в электрическом поле какую-то разность потенциалов, приобретает энергию, равную энергии ионизации данного элемента, то такая разность потенциалов называется *потенциалом ионизации*.

Энергия (потенциал) ионизации атомов любого вещества зависит от химической природы вещества и энергетического состояния атомов. Слабее всего связаны электроны в атомах одновалентных щелочных металлов, у которых один внешний электрон находится на далекой орбите. Прочнее всего связаны электроны в атомах инертных газов,

так как у них электроны образуют замкнутые электронные оболочки. В общем случае энергия ионизации атомов тем меньше, чем больше их атомная масса. Это объясняется тем, что в тяжелых атомах много внутренних электронов, экранирующих поле ядра. При ионизации атомов с большим числом электронов ($z > 1$) возможен процесс последовательной ступенчатой ионизации с образованием многозарядных ионов: однозарядный ион теряет следующий электрон, превращаясь в двухзарядный ион, и т. д. При этом энергия каждой последующей ионизации больше предыдущей.

Значения энергии (потенциалов) однократной E_1, двукратной E_2 и других ступеней ионизации некоторых элементов приведены в табл. 16.

Таблица 16

Элемент	Энергия (потенциал) ионизации E_i, эВ				
	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5
Цезий	3,87	23,5	—	—	—
Рубидий	4,2	16,0	—	—	—
Калий	4,32	31,7	46,5	—	—
Натрий	5,12	47,5	—	—	—
Литий	5,37	75,3	121,9	—	—
Ртуть	10,4	18,7	41,0	72,0	82,0
Ксенон	12,1	24,0	—	—	—
Кислород O (атомарный)	13,6	34,9	54,9	77,2	109,2
Водород H (атомарный)	13,5	—	—	—	—
Водород H_2	15,4	—	—	—	—
Криптон	14,0	26,4	—	—	—
Азот (атомарный)	14,5	29,5	47,2	73,5	97,4
Азот N_2	15,8	—	—	—	—
Аргон	15,7	27,8	40,7	—	—
Неон	21,5	40,8	63,2	—	—
Гелий	24,5	54,2	—	—	—

Существует несколько процессов ионизации, но наиболее распространенными являются процессы термической ионизации, ионизации электрическим разрядом и фотоионизации (ионизации излучением). Если атом находится в основном энергетическом состоянии, то во всех случаях для его ионизации энергия, подводимая к этому атому, должна быть равна или больше его энергии ионизации. Для термической ионизации $kT \geqslant eE_i$; для ионизации электрическим разрядом $elE_н \geqslant eE_i$; для фотоионизации $h\nu \geqslant eE_i$. Здесь k и h — постоянные Больцмана и Планка соответственно; T — температура плазмы; l — длина свободного пробега электрона в электрическом разряде; $E_н$ — напряженность электрического поля; ν — частота излучения. Если же атом находится в возбужденном энергетическом состоянии, то для его ионизации достаточно энергии, меньшей E_i на величину энергии возбуждения.

Процесс ионизации удобнее записывать в элементарной форме взаимодействия частиц. Так, процесс ионизации атома A с основного

состояния при взаимодействии с электроном e можно представить следующим образом:

$$A + e \rightarrow A_+ + e + e, \tag{760}$$

и фотоионизации —

$$A + h\nu \rightarrow A_+ + e. \tag{761}$$

Эти же процессы ионизации, но с возбужденного состояния $A_в$, можно записать в следующем виде: $A_в + e \rightarrow A_+ + e + e'$ и $A_в + h\nu \rightarrow A_+ + e$.

В плазме в результате электростатического взаимодействия атомов и заряженных частиц, окружающих атом, происходит снижение энергии (потенциала) ионизации на какую-то величину ΔE. Объясняется это тем, что электростатическое взаимодействие приводит к ослаблению связи электронов внешних электронных оболочек атома с ядром и они могут в принципе оказаться даже свободными. Таким образом, действительная или, как принято называть, *эффективная энергия (потенциал)* ионизации в плазме

$$E_{эф} = E_i - \Delta E. \tag{762}$$

Величина ΔE наиболее просто определяется по формуле $\Delta E = 7 \cdot 10^{-7} \sqrt[3]{n_e}$, предложенной Унзольдом. Для более точного определения ΔE с учетом не только электростатического взаимодействия, но и движения заряженных частиц обычно используют формулу Эккера

$$\Delta E = 6{,}7 \cdot 10^{-7} \sqrt[3]{n_e} + 0{,}37 \cdot 10^{-7} \sqrt{n_e / T_e}, \tag{763}$$

или Брюннера

$$\Delta E = 12{,}1 \cdot 10^{-7} \sqrt[3]{n_e} + 2{,}5 \cdot 10^{-6} \sqrt[3]{n_e / T_e}, \tag{764}$$

где n_e — плотность электронов, 1/см^3; T_e — температура электронов, К.

Одним из важнейших свойств плазмы является ее стремление к сохранению плотностей положительно и отрицательно заряженных частиц, т. е. к сохранению электронейтральности, а точнее — квазинейтральности. Электрическая квазинейтральность соблюдается в плазме не только потому, что заряженные частицы получаются в равных количествах (по величине зарядов) из нейтральных атомов, но и потому, что для получения хотя бы незначительного разделения зарядов в плазме потребовались бы слишком большие силы.

В общем случае условием электрической квазинейтральности z-кратно ионизованной плазмы, имеющей в своем составе ионы с различными зарядами n_{iz}, является равенство

$$n_e = \sum_{z=1}^{z=k} z n_{iz}, \tag{765}$$

где $z = 1, 2, 3, \ldots, k$.

Для низкотемпературной, однократно ионизованной плазмы это условие принимает простой вид $n_e = n_i = n$.

Условием электронейтральности является также равенство парциальных давлений электронного и ионного компонентов плазмы: $p_e = \sum_{z,i} p_{iz}$. Однако эти условия характеризуют электронейтральность плазмы в достаточно больших объемах и не дают ответа на вопрос: может ли нарушаться электронейтральность плазмы (если может, то на каких расстояниях и за какое время)?

Рассмотрим плазму с плотностью частиц $n_e = n_i = n$. Если в плазме произойдет полное разделение электронов и ионов на расстоянии x_R, то это вызовет появление электрического поля напряженностью $E_н = 4\pi nex_R$ и каждый электрон получит энергию $E_{эл} = 4\pi ne^2x_R^2$. При отсутствии внешних воздействий разделение зарядов произойдет только в том случае, если тепловая энергия частиц $E_т$ будет больше или равна энергии электростатической $E_{эл}$, т. е. при $kT \geqslant 4\pi ne^2x_R^2$. Тогда

$$x_R = \sqrt{kT/(4\pi ne^2)} = 7{,}5\sqrt{T/n}. \qquad (766)$$

Величина x_R характеризует собой максимальное расстояние, на котором может нарушаться электронейтральность плазмы. Эта величина имеет размерность длины и называется *дебаевским радиусом экранирования или пространственным масштабом разделения зарядов*.

Дебаевский радиус — одно из основных понятий и параметров плазмы, что и отражается в самом точном определении плазмы, данном Лэнгмюром: *плазмой называется такой ионизованный газ, дебаевский радиус которого мал по сравнению с размерами объема, занимаемого этим газом*. Следовательно, в плазме всегда должно выполняться условие

$$L \gg x_R, \qquad (767)$$

где L — характерный линейный размер области, занятой ионизованным газом.

Электрическая квазинейтральность плазмы должна соблюдаться не только в пространстве, но и во времени. Время

$$\tau = x_R/w_т = \sqrt{m/(4\pi ne^2)}, \qquad (768)$$

за которое самые быстрые частицы плазмы (электроны), движущиеся со средней тепловой скоростью $w_т$, проходят расстояние, равное дебаевскому радиусу x_R, называется *временным масштабом разделения* зарядов.

Квазинейтральность плазмы может нарушаться только за время, меньшее τ, что приводит к появлению быстрых колебаний плотности зарядов. Обычно это колебание электронов, как более легких и подвижных частиц, около ионов, в которых возвращающая сила обусловлена электростатическим взаимодействием, а инерция — массой электронов. Эти колебания являются специфичными и обязательными только для плазмы, поэтому они обычно и называются плазменными или

иногда электростатическими. Поэтому одним из важнейших параметров плазмы принимается не временной масштаб разделения зарядов τ, а круговая частота плазменных колебаний

$$\omega_0 = 1/\tau = \sqrt{4\pi n e^2/m} = 5{,}6 \cdot 10^4 \sqrt{n}. \qquad (769)$$

Анализ выражений (766), (768) и (769) показывает, что чем выше плотность плазмы, тем меньше масштаб декомпенсации зарядов и в пространстве, и во времени. При увеличении температуры дебаевский радиус увеличивается, что связано с подавлением эффекта разделения зарядов тепловым движением частиц.

Основной количественной и качественной характеристикой равновесного процесса ионизации является степень определенной кратности ионизации α_z, равная отношению плотности z-кратно ионизованных ионов N_{iz} к полной плотности атомов и ионов $N = \sum_{z,\alpha} N_{iz,\alpha}$:

$$\alpha_z = N_{iz} \Big/ \sum_{z\ \alpha} N_{iz,\alpha}. \qquad (770)$$

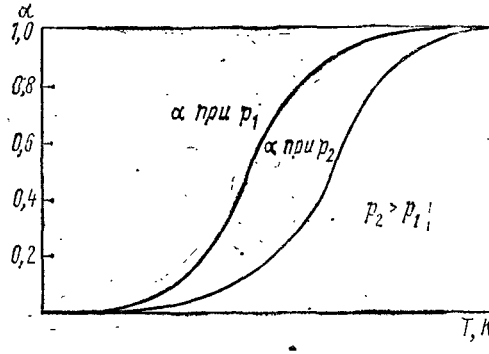

Рис. 173. Зависимость степени ионизации от температуры и давления

Степень однократной ионизации плазмы с учетом электронейтральности определяют из выражения

$$\alpha_1 = n/(n + n_a), \qquad (771)$$

где $n = n_i = n_e$ — плотность ионов и электронов; n_a — плотность нейтральных атомов.

Для полностью однократно ионизованной плазмы $\alpha_1 \to 1$, а для слабоионизованной плазмы $\alpha_1 \ll 1$. Как показывает анализ, при $\alpha_1 \leqslant 10^{-4}$ подвижность электронов в плазме определяется в основном электронно-атомными столкновениями. Такая плазма называется слабоионизованной, и ее свойства определяются химической природой газа.

При $\alpha_1 \geqslant 10^{-3}$ подвижность электронов ограничивается главным образом дальнодействующими электростатическими взаимодействиями с ионами. Такая плазма считается сильно ионизованной, ее свойства подчиняются законам полностью ионизованной плазмы и мало зависят от химической природы газа.

Характер изменения степени ионизации любого вещества в зависимости от температуры и давления представлен на рис. 173.

Плазма классифицируется также по температуре и плотности частиц.

По температуре обычно различают низкотемпературную ($kT \sim eE_i$ или $T \leqslant 10^5$K) и высокотемпературную ($kT > eE_i$ или $T > 10^6$ K) плазмы. Низкотемпературная плазма может иметь в своем

составе электроны, ионы (в основном однозарядные), а также нейтральные атомы. Высокотемпературная же плазма состоит только из электронов и многозарядных ионов.

По плотности частиц различают плазму разреженную ($n < 10^{14}$ см$^{-3}$), средней плотности ($10^{14} < n < 10^{17}$ см$^{-3}$) и плотную ($n > 10^{17}$ см$^{-3}$).

Все типы плазмы обладают общими свойствами, однако каждый их них имеет и свои специфические особенности, которые приходится учитывать в физических, термодинамических и плазмодинамических расчетах.

§ 145. Идеальная и неидеальная плазма

Плазма, как ионизованный газ, представляет собой систему частиц с дальнодействующим электростатическим взаимодействием. В плазме обычно $x_R \gg r_0$, где r_0 — расстояние между частицами.

Несмотря на это, в термодинамическом отношении плазму можно рассматривать как идеальный газ, если средняя энергия $E_{эл}$ электростатического взаимодействия между частицами мала по сравнению с кинетической (тепловой) энергией $E_т$ частиц, т. е. если

$$\eta_{кл} = \frac{E_{эл}}{E_т} = \frac{ze^2}{r_0 kT} \ll 1, \qquad (772)$$

где z — зарядовое число ионов.

В этом случае полная энергия плазмы практически совпадает с ее тепловой энергией, а давление находится по уравнению (64) состояния идеального газа, которое для частично ионизованной и полностью ионизованной плазмы соответственно принимает вид

$$p = (2n + n_a)kT \quad \text{и} \quad p = 2nkT. \qquad (773)$$

Критерий $\eta_{кл}$ называют *параметром неидеальности плазмы*, а соотношение (772) — неравенством Кирквуда — Онзагера. В разреженной плазме и плазме средней плотности условие (772) выполняется с большим запасом. Так, в ионосферной плазме $\eta_{кл} \leqslant 10^{-4}$, а в термоядерной — $\eta_{кл} \leqslant 10^{-2}$. С увеличением плотности параметр растет и уже в умеренно плотной плазме $\eta_{кл} \sim 1$.

Приравняв параметр $\eta_{кл}$ единице, можно определить критическую плотность, выше которой плазма перестает быть идеальной:

$$n_{кр} = (kT/ze^2)^3 \simeq 3 \cdot 10^6 T^3. \qquad (774)$$

С увеличением плотности плазмы взаимодействие между частицами может возрасти настолько, что наступает вырождение плазмы и тогда ее свойства будут определяться в основном квантовыми эффектами. Вырождение плазмы является прямым следствием одного из основных принципов квантовой физики — принципа Паули, согласно которому в каждом квантовом состоянии может находиться не более одного электрона. Квантовое состояние занимает в шестимерном фазовом пространстве элементарную ячейку объемом $\sim h^3$ (h — постоянная Планка), в котором может поместиться не более двух электронов.

При небольшой плотности плазмы число элементарных ячеек значительно больше числа электронов. С увеличением же плотности можно достигнуть такого состояния, когда все ячейки будут заполнены, и тогда дальнейшее увеличение плотности приводит к вырождению.

Предельные формулы термодинамики плазмы получаются из условия заполнения электронами всех элементарных ячеек. Объем плазмы в шестимерном фазовом пространстве равен $4\pi p_m^3 V/3$, где V — объем; p_m — максимальный импульс. Тогда число элементарных ячеек в этом объеме и полное число электронов равны соответственно $b = 4\pi p^3 mV/(3h^3)$, $N_e = \frac{8}{3}\pi p^3 V/h^3$, а плотность электронов в единице объема V $n = N_e/V = 8\pi p^3 m/(3h^3)$.

Из последнего выражения можно определить соответствующие предельному случаю максимальную энергию

$$E_{\max} = p_m^2/2m = (h^2/2m)(3n/8\pi)^{2/3} \tag{775}$$

и давление плазмы

$$p = \frac{2}{5} nE_{\max} = (h^2/5m)(3/8\pi)^{2/3} n^{5/3}. \tag{776}$$

Эти выражения справедливы для предельного состояния плазмы при очень больших плотностях (давлениях). Энергия $E_{\max}$ называется *энергией вырождения* или *энергией Ферми*. В вырожденном состоянии энергия $E_{\max}$ и давление плазмы являются только функциями плотности и не зависят от температуры.

Вырождение характеризуется отношением

$$\lambda = E_{\max}/(kT). \tag{777}$$

Чем больше λ, тем более вырожденным является газ. При $\lambda = 1$ можно найти плотность, выше которой плазма является вырожденной или квантовой:

$$n = (kT \cdot 2m/h^2)^{3/2}(8\pi/3) \simeq 10^6 T^{3/2}. \tag{778}$$

По аналогии с выражением (772) можно ввести параметр неидеальности вырожденной плазмы в виде отношения

$$\eta_{\text{кв}} = ze^2/(r_0 E_{\max}). \tag{779}$$

Идеально вырожденная плазма имеет место при выполнении условия $\eta_{\text{кв}} \ll 1$. Анализ выражения (779) показывает, что вырожденная плазма тем более идеальна, чем выше ее плотность.

Условие $\eta_{\text{кв}} = 1$ определяет критическую плотность электронов

$$n = 7 \cdot 10^{24}, \tag{780}$$

разделяющую вырожденную плазму на идеальную и неидеальную.

Различные термодинамические состояния плазмы (идеальная и неидеальная, вырожденная и невырожденная, идеально вырожденная и неидеально вырожденная) для большей наглядности можно представить графически в координатах n, T (рис. 174) с помощью кривых, соответствующих условиям $\eta_{\text{кл}} = 1$, $\lambda = 1$ и $\eta_{\text{кв}} = 1$. Эти линии раз-

деляют диаграмму термодинамического состояния плазмы на несколько характерных областей. Область *I* соответствует параметрам идеальной плазмы со слабым взаимодействием ($\eta_{кл} < 1$ и $\lambda < 1$). Сюда относятся межзвездный и ионосферный газ, плазма газового разряда, термоядерная плазма и др. Область *II* соответствует неидеальной, вырожденной плазме с сильным взаимодействием ($\eta_{кл} > 1$, $\lambda < 1$). Такими параметрами может обладать очень плотная плазма некоторых разрядов. Область *III* соответствует неидеальной вырожденной плазме ($\lambda > 1$, $\eta_{кв} > 1$), а область *IV* — идеальной вырожденной плазме ($\lambda > 1$, $\eta_{кв} < 1$). Этим условиям удовлетворяют газ в металлах, металлоаммиачные растворы, сильно легированные полупроводники, ядерная жидкость в сверхплотных звездах.

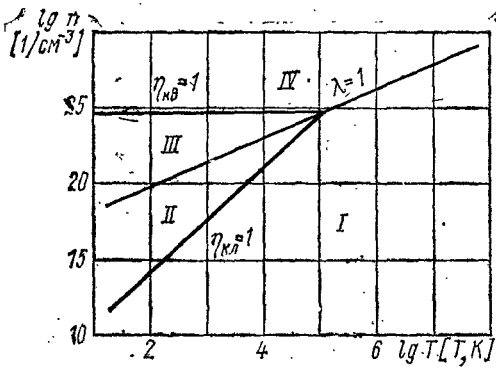

Рис. 174. Логарифмическая диаграмма состояния плазмы $\lg n = f(\lg T)$

С позиций использования плазмы в различных энергетических и энерготехнических устройствах наибольший интерес представляет область *I* идеальной газовой плазмы, подчиняющейся законам классической статистики.

§ 146. Термодинамическое равновесие в плазме

Плазма как смесь частиц с различными зарядами и массами находится в термодинамическом равновесии, если в ней соблюдается газокинетическое, диссоциационное и ионизационное равновесие, а процесс излучения подчиняется законам излучения абсолютно черного тела. Такое состояние имеет место при равновесии, которое устанавливается в закрытых системах с запертым излучением при протекании прямых и обратных процессов по одному и тому же пути с одинаковыми скоростями. Так, при ионизации электронным ударом $A + e \rightleftarrows A_+ + e + e'$ обратный процесс (рекомбинация) должен происходить при тройных соударениях, а фотоионизации $A + h\nu \rightleftarrows A_+ + e$ должна соответствовать рекомбинация с излучением.

В открытых системах условия такого (детального) равновесия выполняются лишь при большой плотности частиц, так как в плотной плазме ионизация и рекомбинация всегда идут по одному пути. С уменьшением давления падает вероятность соударений между частицами и электроны практически свободно уходят на стенки сосуда, не успевая передать ионам и нейтральным атомам энергию, полученную ими от внешнего источника. Это приводит к температурному расслоению плазмы. Ее состояние в этом случае характеризуется

двумя температурами: электронной T_e и ионной T_i (обычно $T_e > T_i$). В силу того что массы нейтральных атомов и ионов близки, температура атомов T_a не будет существенно отличаться от температуры ионов, т. е. $T_a \approx T_i$.

Изменение температуры электронов, ионов и атомов в зависимости от давления для всех веществ имеет одинаковый характер, однако величина критического давления $p_{кр}$, при котором начинается температурное расслоение, зависит от природы вещества. Так, для лития $p_{кр} \approx 4$ кПа, для аргона $p_{кр} \approx 6{,}7$ кПа, а для ртути $p_{кр} \approx 9{,}3$ кПа. Следовательно, при больших давлениях плазма обычно термически равновесна, а при низких — термически неравновесна. Условием термического равновесия в плазме является неравенство

$$T_e - T_i \ll T_e. \tag{781}$$

Выравнивание температур между электронным и ионным компонентами плазмы происходит вследствие обмена энергией между электронами и ионами при их соударениях друг с другом. Если электрон, движущийся со скоростью w_e, в результате взаимодействия с ионом отклоняется на угол δ, то импульс, переданный им иону, $\Delta p = 2\, m_e w_e \sin(\delta/2) = 2\, p_0 \sin(\delta/2)$. Под действием этого импульса ион приобретает кинетическую энергию $\Delta E = (\Delta p)^2/(2m_i) = (2\, p_0^2/m_i) \sin(\delta/2)$ или $\Delta E = p_0^2/m_i$ при $\delta = 90°$. Здесь m_e и m_i — массы электрона и иона.

Для определения энергии, передаваемой ионам в единицу времени, необходимо ΔE умножить на частоту соударений ν:

$$E = \Delta E \nu = \Delta E n\, w_e \theta_{ei}, \tag{782}$$

где $\theta_{ei} \simeq 10^{-9}\, z^2/T_{e2}$ — эффективная площадь сечения соударений электронов и ионов в плазме, м^2 (z — заряд иона).

С другой стороны, энергию, передаваемую электроном к ионам в единицу времени, можно представить в виде отношения

$$E = (E_e - E_i)/\tau_p = 3\, k\, (T_e - T_i)/\tau_p, \tag{783}$$

где E_e и E_i — средние кинетические энергии электронов и ионов; τ_p — величина, характеризующая интенсивность энергообмена между электронами и ионами и являющаяся временем релаксации, т. е. временем термолизации плазмы.

Если в начальный период в плазме $T_e \gg T_i$, то сравнение выражений (782) и (783) дает время релаксации

$$\tau_p \approx 6A \cdot 10^7\, Te^{3/2}/n, \tag{784}$$

где A — атомная масса вещества.

Из полученного выражения видно, что время установления температурного равновесия в плазме ($T_e = T_i$) тем больше, чем больше атомная масса вещества и ниже плотность частиц. Это объясняется тем, что доля энергии, передаваемой при соударениях, пропорциональна отношению масс сталкивающихся частиц, т. е. m_e/m_i, и поэтому чем тяжелее ион, тем меньше эта энергия и тем большее число соударений требуется для выравнивания температур. С уменьшением плот-

ности плазмы уменьшается число соударений, а время термолизации возрастает.

Выражение (784) можно использовать для определения τ_p в очень широком диапазоне температур, так как оно остается справедливым при условии $T_e \gg m_e T_i/m_i$.

Проведенные оценки времени установления температурного равновесия в плазме являются приближенными, так как все рассуждения относились к случаю, когда запас энергии в плазме сохранялся постоянным, т. е. подвод и потери энергии были равны. Поэтому при рассмотрении конкретных процессов плазму можно считать изотермической, если $\tau_p \ll \tau_{пр}$, где $\tau_{пр}$ — характерное время процесса. Случай $T_i \gg T_e$ может реализоваться в сильно ионизованной плазме только при некоторых специальных условиях, например при кратковременных импульсных разрядах большой мощности, приводящих к образованию и кумуляции ударных волн в плазме.

Однако несмотря на достаточно частое отсутствие температурного равновесия между электронами и ионами в плазме, очень большой круг практических задач можно рассматривать с позиций равновесной термодинамики. Для многих прикладных задач часто используется так называемое локальное термодинамическое равновесие. Под таким равновесием понимается состояние, при котором внутри каждого малого объема плазмы имеет место полное термодинамическое равновесие, но температура является медленно меняющейся функцией координат. При этом должны выполняться условия $z \gg x_l$ и $\frac{T}{\partial T/\partial z} \gg z$, где x_l — длина свободного пробега частиц в плазме; z — характерный размер объема плазмы.

Важность использования понятий частичного * и локального термодинамических равновесий заключается в том, что при соблюдении в плазме условий, характеризующих эти состояния, можно использовать любые термодинамические функции, рассчитанные в предположении полного термодинамического равновесия.

§ 147. Равновесный состав плазмы

При установлении термодинамического равновесия степень ионизации плазмы зависит только от температуры и давления. Индийский физик Саха применил для анализа термодинамически равновесного процесса ионизации закон химического равновесия (закон действующих масс). Если ионы и электроны рассматривать в качестве химических веществ, а процесс ионизации — как обратимую химическую реакцию, то константу равновесия (481), характеризующую степень завершенности этой реакции, можно представить в виде отношения

$$K = p_e p_i / p_a, \tag{785}$$

* Частичное термодинамическое равновесие для плазмы характеризуется тем, что электронный и ионный компоненты находятся в равновесных состояниях, но $T_e \neq T_i$.

где p_e, p_i и p_a — парциальные давления электронов, ионов и нейтральных атомов.

Для неполностью ионизованной плазмы, имеющей в своем составе электроны, ионы и нейтральные атомы плотностью соответственно n_e, n_i и n_a при условии электронейтральности $n = n_e = n_i$ и $N = n_i + n_a$, можно найти значения парциальных давлений компонентов плазмы:

$$p_e = p_i = \frac{n}{N+n}\,p = \frac{\alpha}{1+\alpha}\,p;\quad p_a = \frac{N-n}{N+n}\,p = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}\,p.$$

Здесь p — общее давление плазмы, определяемое либо экспериментально, либо по уравнению состояния (773); α — степень ионизации.

Подстановка значений p_e, p_i и p_a в формулу (785) приводит к уравнению Саха, связывающему константу равновесия со степенью ионизации плазмы:

$$K = \alpha^2 p/(1-\alpha^2). \tag{786}$$

Полученное выражение может быть использовано для определения степени ионизации плазмы при различных давлениях и температурах

$$\alpha = \sqrt{K/(K+p)}. \tag{787}$$

Саха и Эггерт методами статистической физики определили константу равновесия при условии термодинамического равновесного состояния. Соответствующая формула имеет вид

$$K = \frac{2z_k}{z_{k=1}}\,\frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3}\,(kT)^{5/2}\exp\left(-\frac{E_{эф}}{kT}\right), \tag{788}$$

где z_k и z_{k-1} — статистические суммы по электронным состояниям k- и $(k-1)$-кратно ионизованных ионов; $E_{эф}$ — эффективная энергия ионизации; m_e — масса электрона; h и k — постоянные Планка и Больцмана.

Для практических расчетов выражение (788) удобнее представить в виде

$$\lg K = -\frac{5040}{T}\,E_{эф} + \frac{5}{2}\lg T - 1{,}62. \tag{789}$$

Здесь давление — в паскалях, а температура — в кельвинах.

Ионизация в смеси газов протекает несколько сложнее, но основные положения не меняются. Пусть ионизуется смесь одноатомных газов. В этом случае степень ионизации j-го компонента плазмы $\alpha_j = n_{ij}/(n_{aj} + n_{ij})$, а степень ионизации всей смеси

$$\alpha_{см} = \sum_j \alpha_j x_j. \tag{790}$$

Здесь x_j — относительная доля j-го компонента. Следует отметить, что α_j при этом определяются по формулам (787) и (789).

В магнитогидродинамических генераторах для получения необходимой электропроводности в рабочую камеру обычно вводится небольшое количество легкоионизующейся присадки ($x_{пр} = 0{,}01 \div 0{,}02$), потенциал ионизации которой значительно меньше потенциала

ионизации любого компонента продуктов сгорания. При этих условиях степень ионизации рабочего вещества в канале МГД-генератора $\alpha_{см} \simeq \alpha_{пр} x_{пр}$, где $\alpha_{пр}$ — степень ионизации присадки, подсчитанная по формуле Саха.

Полученные выше формулы и рассмотренные примеры относились к случаю установления теплового равновесия между электронами и ионами. Наличие в низкотемпературной плазме нейтральных частиц не приводит к каким-либо изменениям полученных выводов, так как их температура близка к температуре ионов. Не учтенные нами процессы возбуждения, тушения и перезарядки лишь улучшают условия равновесия.

Однако в плазме не всегда соблюдается термодинамическое равновесие. При температурном расслоении для неизотермной двухтемпературной плазмы уравнение Саха в обычном виде не применяют. Но для случая, когда энергия подводится к электронам (т. е. при $T_e > T_i$) это уравнение можно модифицировать. Учитывая, что электроны имеют значительно бо́льшую скорость, чем ионы и атомы, и играют главную роль в процессах ионизации и рекомбинации, в уравнении (789) Саха—Эггерта заменяют общую температуру T на электронную T_e. Экспериментальная проверка подтверждает правомерность такой замены, и этот метод широко применяется на практике.

В случае неравновесной, неизотермической, но стационарной плазмы, когда энергия ее частиц не подчиняется максвелловскому распределению, уравнение Саха неприменимо. Степень ионизации в этих условиях можно получить из равенства скоростей процессов ионизации и рекомбинации. Пусть например, в достаточно разреженной, стационарной плазме ионизация происходит электронным ударом, рекомбинация сопровождается излучением, а само излучение свободно выходит из объема плазмы. При этих допущениях можно пренебречь ионизацией под действием излучения и рекомбинацией при тройных соударениях. Тогда скорости ионизации $c_и$ и рекомбинации $c_р$ определяется произведениями $c_и = K n_e n_a$ и $c_р = K_2 n_e n_i$, где K_1 и K_2 — константы скоростей ионизации и рекомбинации.

Из условия стационарности (т. е. при $c_и = c_р$) можно найти $n_i/n_a = K_1/K_2 = K_c$, где K_c — константа равновесия.

При условии $n_a = N - n$ и $n = n_i = n_a$ степень ионизации неравновесной, стационарной плазмы

$$\alpha/(1-\alpha) = K_c \quad \text{или} \quad \alpha = K_c/(1+K_c). \tag{791}$$

Выражение (791) часто называют формулой Эльверта. Константа равновесия K_c определяется только при большом числе допущений.

Для определения состава термодинамически равновесной плазмы в общем виде необходимо рассмотреть систему, состоящую из n элементов, в которой протекают реакции:

$$\left.\begin{array}{l} A_0 \rightleftarrows A_{11} + e; \quad A_{02} \rightleftarrows A_{12} + e; \ldots; \; A_{0k} \rightleftarrows A_{1k} + e; \\ A_{11} \rightleftarrows A_{21} + e; \quad A_{12} \rightleftarrows A_{22} + e; \ldots; \; A_{1k} \rightleftarrows A_{2k} + e; \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ A_{(n-1)_1} \rightleftarrows A_{n1} + e; \; A_{(n-1)_2} \rightleftarrows A_{n2} + e; \ldots; \; A_{(n-1)k} \rightleftarrows A_{nk} + e, \end{array}\right\} \tag{792}$$

где 1-й индекс при компоненте смеси A означает заряд частицы, а 2-й индекс — номер частицы (элемента смеси).

Применив для каждой из реакций (792) закон действующих масс, получим:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{p_{11}p_e}{p_{01}}=K_{11};\quad \frac{p_{12}p_e}{p_{02}}=K_{12};\ldots;\quad \frac{p_{1k}p_e}{p_{0k}}=K_{1k};\\
&\frac{p_{21}p_e}{p_{11}}=K_{21};\quad \frac{p_{22}p_e}{p_{12}}=K_{22};\ldots;\quad \frac{p_{2k}p_e}{p_{1k}}=K_{2k}\\
&\frac{p_{n1}p_e}{p_{(n-1)1}}=K_{(n-1)};\quad \frac{p_{n2}p_e}{p_{(n-2)2}}=K_{n2};\ldots;\quad \frac{p_{nk}p_e}{p_{(n-1)k}}=K_{nk}.
\end{aligned}\right\}\qquad(793)$$

Так как выбранная система электронейтральна, то

$$p_{11}+2p_{21}+\ldots+np_{n1}+p_{12}+2p_{22}+\ldots+np_{n2}+p_{1k}+2p_{2k}+\\+\ldots+np_{nk}=p_e,\qquad(794)$$

или с учетом выражений (793) после некоторых преобразований

$$K_{11}p_{01}+2K_{11}K_{21}p_{01}+\ldots+nK_{11}K_{21}\ldots K_{n1}p_{01}+\\+K_{1k}p_{0k}+2K_{1k}K_{2k}p_{0k}+\ldots+nK_{1k}K_{2k}\ldots K_{nk}p_{0k}=p_e^{(n+1)}.\qquad(795)$$

В соответствии с законом Дальтона для данной системы

$$p=p_e+p_{01}+p_{02}+\ldots+p_{0k}+p_{11}+p_{12}+\ldots+p_{1k}+\ldots+\\+p_{(n-1)1}+p_{(n-1)2}+\ldots+p_{(n-1)k}.\qquad(796)$$

Уравнения (794), (795), (796) совместно с уравнениями состояния и Саха составляют систему, решение которой дает возможность определить состав равновесной плазмы. Так, например, для трехкратно ионизованной плазмы аргона эта система уравнений получает вид:

$$p_{01}=p_{\mathrm{Ar}}=p_e^4/(K_{11}p_e^2+2K_{11}K_{21}p_e+3K_{11}K_{21}K_{31});$$
$$p_{11}=p_{\mathrm{Ar}^+}=(p_e^3K_{11})/(K_{11}p_e^2+2K_{11}K_{21}p_e+3K_{11}K_{21}K_{31});$$
$$p_{21}=p_{\mathrm{Ar}^{++}}=(p_e^2K_{11}K_{21})/(K_{11}p_e^2+2K_{11}K_{21}p_e+3K_{11}K_{21}K_{31});$$
$$p_{31}=p_{\mathrm{Ar}^{+++}}=(p_eK_{11}K_{21}K_{31})/K_{11}p_e^2+2K_{11}K_{21}p_e+3K_{11}K_{21}K_{31});$$

закон Дальтона $p=p_e+p_{\mathrm{Ar}}+p_{\mathrm{Ar}^+}+p_{\mathrm{Ar}^{++}}+p_{\mathrm{Ar}^{+++}}$; условие электронейтральности $p_e=p_{\mathrm{Ar}^+}+2p_{\mathrm{Ar}^{++}}+3p_{\mathrm{Ar}^{+++}}$; уравнение состояния плазмы $p=\sum_i n_ikT$; уравнение состояния всех ее компонентов $p_{\mathrm{Ar}}=n_{\mathrm{Ar}}kT$; $p_{\mathrm{Ar}^+}=n_{\mathrm{Ar}^+}kT$; $p_{\mathrm{Ar}^{++}}=n_{\mathrm{Ar}^{++}}kT$; $p_{\mathrm{Ar}^{+++}}=n_{\mathrm{Ar}^{+++}}kT$; $p_e=n_ekT$.

Уравнение Саха—Эггерта для трех ступеней ионизации:

$$\frac{\alpha_1^2}{1-\alpha_1^2}p=K_{11}\quad \frac{\alpha_2^2}{1-\alpha_2^2}p=K_{21};\quad \frac{\alpha_3^2}{1-\alpha_3^2}p=K_{31}.$$

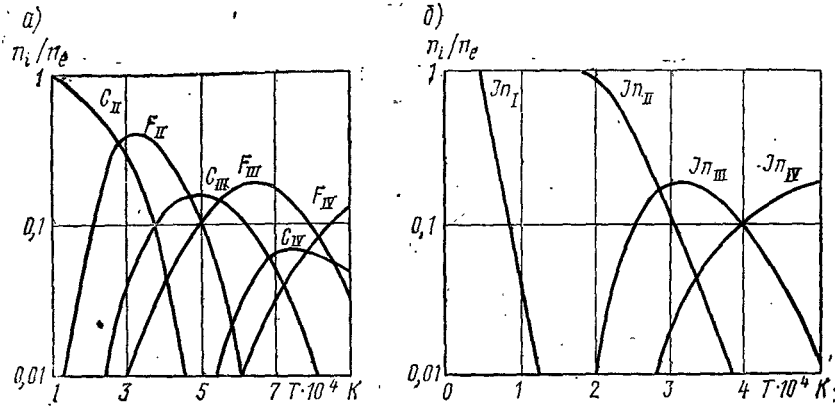

Рис. 175. Диаграмма состава плазмы:
а — фторопласта; *б* — индия

Решение этой системы уравнений при известных значениях давления p и температуры T позволяет определить состав равновесной плазмы.

На рис. 175 представлены результаты расчета состава плазмы в относительных единицах.

§ 148. Термодинамические параметры плазмы

В § 145 изложены условия, при которых плазму можно рассматривать как идеальный газ. Однако даже при соблюдении этих условий в плазме действуют (пусть незначительные) силы электростатического притяжения, вызывающие отклонение плазмы от идеальности.

Внутренняя энергия плазмы U складывается из кинетической энергии хаотичекого движения ее частиц $U_{ид}$, средней энергии их электростатического взаимодействия $U_{эл}$ и энергии излучения $U_{изл}$:

$$U = U_{ид} + U_{эл} + U_{изл}. \qquad (797)$$

Значения слагаемых полученного уравнения определяются опытным путем или находятся методами статистической термодинамики.

В идеальном газе $U_{ид} \gg U_{эл} + U_{изл}$, поэтому $U = U_{ид} = c_v T + U_0$. Для равновесной плазмы уравнение (797) получит вид

$$U = U_{ид} + ze^2 N/r + 4\sigma T^4 V/c,$$

где N — число заряженных частиц в объеме V, равное nV; r — расстояние вазимодействия между частицами; z — зарядовое число иона; $\sigma = 5{,}67 \cdot 10^{-8}$ Вт/ (м^2 · К^4) — постоянная Стефана—Больцмана; c — скорость света.

Характерным расстоянием взаимодействия между частицами в плазме является дебаевский радиус x_R (766), с учетом которого

$$U = U_{ид} + ze^2 N \sqrt{\frac{4\pi ze^2 N}{kTV}} + \frac{4}{c}\sigma T^4 V. \qquad (798)$$

Функция (798) не является характеристической функцией от переменных S и V, так как зависит от температуры. Так как

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right),$$

то свободная энергия плазмы

$$F = -T\int \frac{U}{T^2}\,dT + CT. \qquad (799)$$

С помощью теоремы Нернста можно доказать, что $C = 0$, и тогда подстановка (798) в выражение (799) приводит последнее к виду

$$F = -T\int \frac{U_{\text{ид}}}{T^2}\,dT - T\int \frac{ze^2N}{T^2}\sqrt{\frac{4\pi ze^2N}{kTV}}\,dT - \frac{4T}{c}\int \frac{\sigma T^4}{T^2}\,V dT,$$

или после интегрирования

$$F = F_{\text{ид}} + \frac{2}{3}ze^2N\sqrt{\frac{4\pi ze^2N}{kTV}} - \frac{4}{3c}\sigma T^4 V. \qquad (800)$$

Полученное выражение свободной энергии плазмы является характеристическим, поэтому с его помощью можно определить остальные термодинамические параметры плазмы:

давление:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V} + \frac{1}{3}ze^2N\sqrt{\frac{4\pi ze^2N}{kTV^3}} + \frac{4}{3c}\sigma T^4, \qquad (801)$$

энтропию

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = S_{\text{ид}} + \frac{1}{3}ze^2N\sqrt{\frac{4\pi ze^2N}{kT^3V}} + \frac{16}{3c}\sigma T^3 V; \qquad (802)$$

теплоемкости при постоянных объеме и давлении

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_v = C_{\text{ид}} + \frac{1}{2}ze^2N\sqrt{\frac{4\pi ze^2N}{kT^3V}} + \frac{16}{c}\sigma T^3 V; \qquad (803)$$

$$C_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = C_{p_{\text{ид}}} + \frac{2}{3}ze^2N\sqrt{\frac{4\pi ze^2N}{kT^3V}} + \frac{16}{c}\sigma T^3 V; \qquad (804)$$

энтальпию

$$I = U + pV = I_{\text{ид}} + \frac{4}{3}ze^2N\sqrt{\frac{4\pi ze^2N}{kTV}} + \frac{16}{3c}\sigma T^4 V. \qquad (805)$$

В этих формулах значения $S_{\text{ид}}$, $I_{\text{ид}}$, $C_{v_{\text{ид}}}$ и $C_{p_{\text{ид}}}$ находятся по соответствующим уравнениям идеального газа.

Для двух-, трех- и более компонентной плазмы термодинамические параметры определяются суммированием по всем компонентам, имею-

щимся в плазме. Так, например, энтальпия и энтропия многокомпонентной плазмы определяются зависимостями

$$I = \frac{1}{Mp_m} \sum_z I_z p_z; \quad S = \frac{1}{Mp_m} \sum_z S_z p_z, \tag{806}$$

где M и p_m — молярная масса и давление плазмы; p_z, S_z, I_z — парциальное давление, энтропия и энтальпия компонентов плазмы, определяемые по уравнениям (801), (802) и (805).

В общем случае термодинамические параметры плазмы отличаются от параметров идеального газа также за счет снижения потенциала ионизации, вызванного электростатическим взаимодействием между частицами в плазме. Для низкотемпературной плазмы эти отклонения оказываются незначительными и поэтому, как правило, не учитываются.

Полученные выражения термодинамических параметров в зависимости от температуры и плотности заряженных частиц хотя и удобны для расчетов, но недостаточно наглядно характеризуют зависимость этих параметров от степени ионизации. Для низкотемпературной неполностью ионизованной плазмы можно определить термодинамические параметры, если известны соответствующие параметры идеального газа и степень ионизации плазмы. Плотности плазмы, ионов и электронов в этом случае определяются выражениями

$$\begin{gathered} \rho = (n_a + n) A_{ra}; \\ \rho_i = n_i A_{ri} \cong n A_{ra} = \alpha\rho; \\ \rho_e = n_e A_{re} = \alpha\rho \frac{A_{re}}{A_{ra}}, \end{gathered} \tag{807}$$

где A_{ra}, A_{ri} и A_{re} — относительные атомные массы атомов, ионов и электронов соответственно.

Если учесть выражение (807) и условие $A_{ra} \simeq A_{ri}$ и $n_e = n_i$, то уравнение состояния плазмы получит вид

$$p = (n_a + n_i + n_e)kT = (1 + \alpha)kT\rho/A_{ra}; \tag{808}$$

теплоемкости плазмы:

$$C_p = C_{pa} + C_{pi}\rho_i/\rho = C_{pa} + \alpha C_{pa} = (1 + \alpha)C_{pa}; \tag{809}$$

$$C_v = C_{va} + C_{vi}\rho_i/\rho = (1 + \alpha)C_{va}; \tag{810}$$

внутренняя энергия

$$U = C_v T + \alpha E_i = (1 + \alpha)c_{va}T + \alpha E; \tag{811}$$

энтальпия плазмы

$$I = C_p T + \alpha E_i = (1 + \alpha)C_{pa}T + \alpha E_i. \tag{812}$$

В этих выражениях α — степень ионизации и E_i — энергия ионизации.

Теплоемкость плазмы при практических расчетах можно определить не только по уравнениям (803), (804), (809) и (810), но и графи-

ческим дифференцированием, если известны зависимости $I = f(T)$ и $U = f(T)$, так как

$$C_p = (\partial I/\partial T)_p \simeq (\Delta I/\Delta T)_p;$$
$$C_v = (\partial U/\partial T)_v \simeq (\Delta U/\Delta T)_v \qquad (813)$$

Зависимость теплоемкости плазмы аргона и водорода от температуры и давления показана на рис. 176. В областях диссоциации и ионизации при поглощении большого количества теплоты теплоемкость плазмы резко возрастает, а затем снова снижается. При вторичной ионизации на кривой изменения теплоемкости появляется новый пик и т. д.

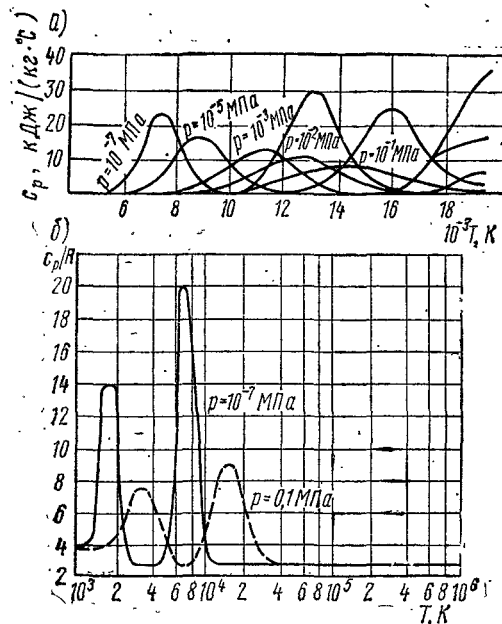

Рис. 176. Изменение теплоемкости:
а — аргона; *б* — водорода

Изменение показателя изоэнтропы $\varkappa$ в зависимости от температуры и давления (рис. 177) показывает, что от значения $\varkappa = 5/3$, характерного для идеального газа, показатель изоэнтропы резко уменьшается в областях диссоциации и ионизации. С ростом давления характер изменения теплоемкости и показателя изоэнтропы несколько сглаживается.

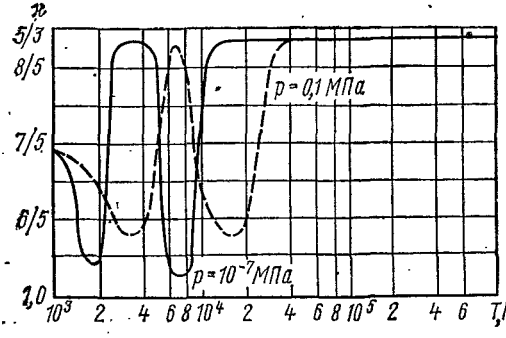

Рис. 177. Изменение показателя изоэнтропии водорода

Молярная масса и газовая постоянная плазмы изменяются в процессе ионизации, так как каждый атом расщепляется по крайней мере на две частицы — электрон и ион. При многократной ионизации количество электронов соответственно увеличивается. Если рассматривать плазму как смесь электронов, ионов и атомов, то ее относительная атомная масса равна

$$A_{rm} = \sum_j \tau_j A_{rj} = r_e A_{re} + r_i A_{ri} + r_a A_{ra},$$

где молекулярные или весовые доли электронов, ионов и атомов соответственно:

$$r_e = p_e/p = \alpha/(1+\alpha);\ r_i = p_i/p = \alpha/(1+\alpha);\ r_a = p_a/p = (1-\alpha)/(1+\alpha).$$

С достаточной степенью точности можно принять, что $A_{re} + A_{ri} = A_{ra}$, тогда

$$A_{rm} = A_{ra}/(1+\alpha). \tag{814}$$

Аналогичное выражение можно получить и для вторичной ионизации, приняв первую ионизацию за основное состояние и т. д. При многократной ионизации относительная атомная масса

$$A_{rm} = A_{rra}/(\kappa + \alpha_\kappa), \tag{815}$$

где κ — кратность ионизации ($\kappa = 1, 2, 3, \ldots, \kappa$); α_κ — степень κ-кратной ионизации.

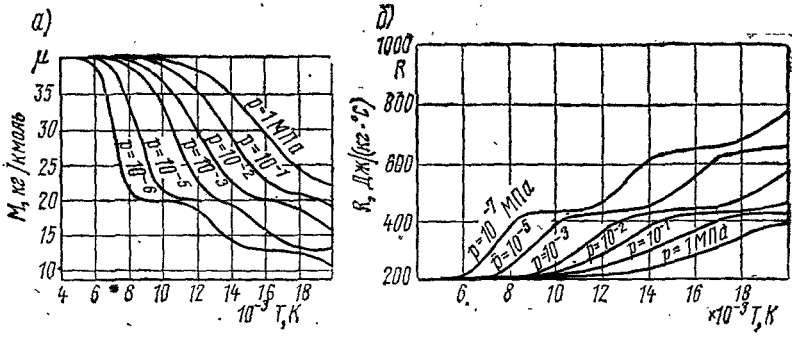

Рис. 178. Изменение параметров аргона:
а — относительной атомной массы; *б* — газовой постоянной

Если в плазменное состояние переведена смесь газов, то для j-го компонента смеси κ-кратной ионизации молекулярная масса выразится формулой

$$A_{rj} = A_{ra}/(\kappa + \alpha_{\kappa j}), \tag{816}$$

а общая молекулярная масса плазмы —

$$A_{rm} = \sum_j A_{rj} x_j = \sum_{jk} A_{rj} \cdot x_j/(\kappa + \alpha_{\kappa j}), \tag{817}$$

где x_j — относительная плотность частиц j-го компонента.

Вместе с изменением относительной атомной массы изменяется и газовая постоянная плазмы:

$$R_{пл} = R_0/A_{rm}, \tag{818}$$

где R_0 — удельная газовая постоянная.

Зависимость относительной атомной массы и газовой постоянной плазмы от температуры и давления показана на рис. 178.

Все соотношения для термодинамических параметров получены для идеальной плазмы, у которой $\eta_{кл} \ll 1$. В случае сильно неидеальной, вырожденной плазмы ($\eta_{кл} \gg 1$) внутренняя энергия плазмы совпадает с энергией Ферми (775), а уравнение состояния описывается уравнением (776).

При $\eta_{кл} \sim 1$ система не содержит малого параметра и получить аналитические выражения для термодинамических параметров такой плазмы не представляется возможным. В этом случае следует как мож-

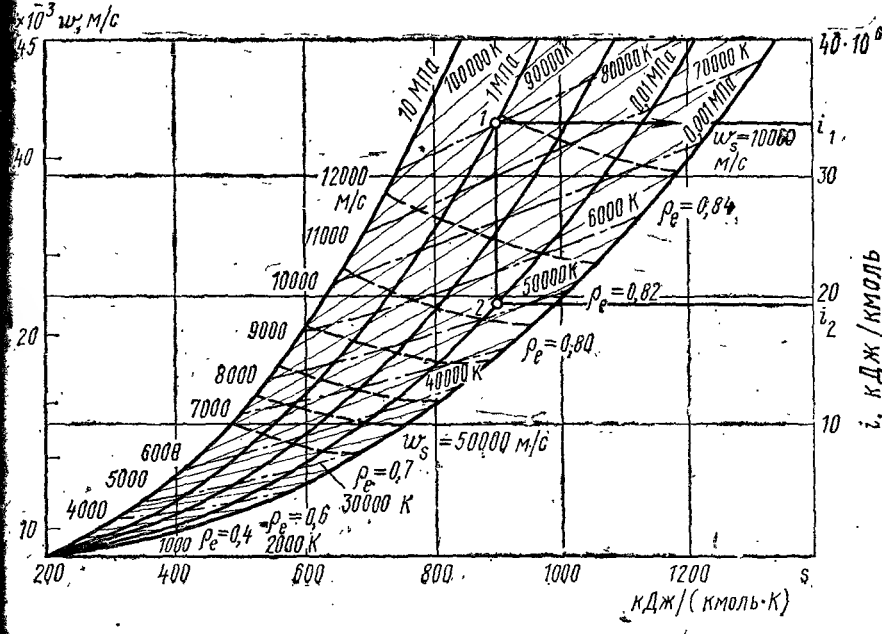

Рис. 179. *si*-диаграмма аргонной плазмы до температур 10^5 К

но дольше продвигаться в область $\eta_{кл} \sim 1$ как со стороны низких, так и со стороны высоких плотностей плазмы, а там, где это не удается, определять параметры плазмы методом интерполяции.

При расчетах различных процессов, в которых плазма используется в качестве рабочего тела, можно использовать также специальные *si*-диаграммы. На рис. 179 показана такая диаграмма для 1 кмоля аргона, равного 39,94 кг, на которой нанесены линии постоянной скорости звука w_s и линии постоянной плотности ρ_e, а на рис. 180 — *si*-диаграмма водорода. Положительное ядро аргона окружено 18 электронами, распределенными по трем электронным оболочкам. Ионизация аргона начинается при температурах, больших 10^4 К. Так, при температуре $15 \cdot 10^3$ К плазма аргона имеет в своем составе лишь однократно ионизованные ионы, а при 10^5 К имеются даже семикратно ионизованные ионы.

При заданных значениях давления p и температуры T плазмы значения s и i определяют по диаграмме.

В качестве примера ниже приводится методика определения скорости истечения плазмы аргона из сопла Лаваля при начальной температуре $T_1 = 9 \cdot 10^4$ К и начальном давлении $p_1 = 1$ МПа. Конечное давление составляет $p_2 = 0{,}01$ МПа. Начальная точка процесса (см. рис. 179) находится на пересечении изобары p_1 и изотермы T_1. Процесс истечения изоэнтропный ($s = \text{const}$), поэтому путем опускания по вертикали до $p_2 = 0{,}01$ МПа можно найти конечную точку 2 процесса и соответствующий перепад энтальпии $\Delta i = i_1 - i_2$. Тогда искомая скорость истечения плазмы

$$w_2 = \sqrt{2(i_1 - i_2)} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^9 (34{,}14 - 19{,}30)}{39{,}94}} = 27\,100 \text{ м/с}.$$

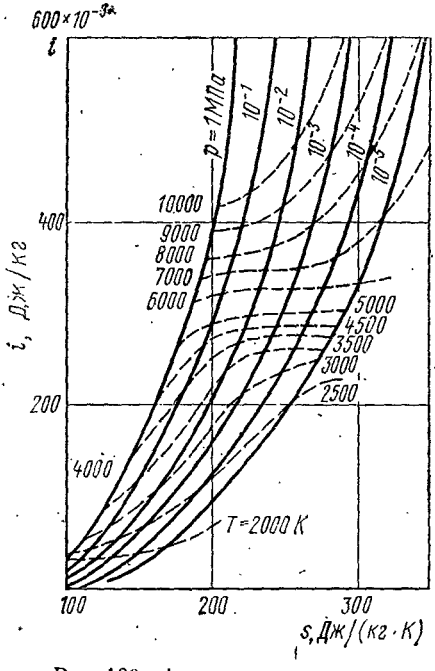

Рис. 180. *si*-диаграмма водорода

Приведенные *si*-диаграммы аргона и водорода не учитывают внутреннее излучение, что допустимо при оптически тонкой плазме. Для оптически толстой плазмы необходимо вводить поправку на излучение. Парциальное давление излучения абсолютно черного тела составляет

$$p_{изл} = \frac{4}{3} c\sigma T^4 = 0{,}0245 (T/10^5)^4,$$

поэтому давление плазмы должно быть увеличено на эту величину. Так, например, при $T = 10^5$ К радиационное давление плазмы равно 0,024 МПа

Соответствующие поправки должны быть сделаны также при определении энтальпии $I_{изл} = 102 (T/10^5)^4$ кДж/м^3 и энтропии $S_{изл} = 1{,}02 (T/10^6)^3$ кДж/(м^3 · К).

Для практического использования полученных поправок необходимо произвести их перерасчет на объем 1 моля:

$$I_{изл} = M/\rho I_{из} = 102 \frac{M}{\rho} (T/10^5)^4 \qquad (819)$$

и

$$S_{изл} = M/\rho S_{изл} = 1{,}02 \frac{M}{\rho} (T/10^6)^3, \qquad (820)$$

где ρ — плотность плазмы, кг/м; M — молярная масса, кг/моль.

§ 149. Термодинамические параметры замагниченной плазмы

Плазма, помещенная в сильное магнитное поле, по своим свойствам отличается от незамагниченной плазмы. Отличие состоит как в количественных значениях различных параметров, так и в том, что свойства замагниченной плазмы различны в разных направлениях, т. е. замагниченная плазма является веществом анизотропным.

Такое явление объясняется тем, что магнитное поле не влияет на движение заряженных частиц (электронов и ионов) вдоль поля, но значительно ограничивает их движение в поперечном направлении. В связи с этим в замагниченной плазме скорости движения заряженных частиц вдоль и поперек магнитного поля различны и такую плазму можно характеризовать двумя температурами: продольной ($T_{\parallel}$) и поперечной ($T_{\perp}$). Каждой из этих температур соответствует и свое давление $p_{\parallel}$ и $p_{\perp}$. Анизотропия свойств замагниченной плазмы особенно сильно проявляется в разреженной плазме. С увеличением плотности плазмы облегчается обмен энергией между разными степенями свободы и анизотропия свойств плазмы сглаживается.

Для выяснения влияния магнитного поля на термодинамические параметры плазмы следует рассмотреть систему, в которой напряженность магнитного поля H направлена вдоль оси z, а электрическое E (ток плотностью j) — вдоль оси x. Известно, что на проводник с током, текущим поперек магнитного поля, со стороны этого поля действует сила F, направленная перпендикулярно j и H, т. е. в нашем случае по оси y

$$F = jH/c. \tag{821}$$

В соответствии с уравнением Максвелла напряженность магнитного поля в направлении, перпендикулярном H и j (т. е. вдоль оси y), должна меняться по закону

$$\mathrm{d}H/\mathrm{d}y = 4\pi j/c, \text{ откуда}$$

$$j = \frac{c}{4\pi}\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}y}\right), \tag{822}$$

Подстановка выражения (822) в (821) приводит последнее к виду

$$F = \frac{H}{4\pi}\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}y} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\left(\frac{H^2}{8\pi}\right), \tag{823}$$

Если магнитное поле изменяется только в поперечном направлении, то

$$F = -\mathrm{grad}\,[H^2/(8\pi)] = -\mathrm{grad}\,p_{\text{м}}. \tag{824}$$

Сила F по своему виду аналогична давлению при условии, что в качестве магнитного давления $p_{\text{м}}$ принимается отношение $p_{\text{м}} = H^2/(8\pi)$. Таким образом, полное давление и полная внутренняя энергия плазмы в поперечном магнитном поле определяются суммами:

$$p_{\text{п}} = p + p_{\text{м}} = p + H^2/(8\pi) \tag{825}$$

и

$$u_{\text{п}} = u + H^2/(8\pi\rho), \tag{826}$$

где p и u — газовое давление и удельная внутренняя энергия плазмы при $H = 0$, определяемые по формулам (773), (801) и (798); ρ — плотность плазмы.

Если допустить, что изменение напряженности магнитного поля пропорционально изменению плотности (т. е. $H/\rho = \text{const}$), то изменение внутренней энергии и энтальпии плазмы определяется выражениями

$$\mathrm{d}u_{\text{п}} = \mathrm{d}u + [H^2/(8\pi\rho^2)]\mathrm{d}\rho \text{ и } \mathrm{d}i_{\text{п}} = \mathrm{d}i + [H^2/(4\pi\rho^2)]\mathrm{d}\rho.$$

Дифференцирование полученных соотношений с учетом уравнения состояния ($p = \rho RT$) дает

$$(\partial u/\partial\rho)_T = (\partial u/\partial\rho)_T + H^2/(8\pi\rho^2) = H^2/(8\pi\rho^2) \tag{827}$$

и

$$(\partial i_{\text{п}}/\partial\rho)_T = (\partial i/\partial\rho)_T + H^2/(4\pi\rho^2) = H^2/(4\pi\rho^2). \tag{828}$$

Следовательно, удельная внутренняя энергия и энтальпия плазмы с бесконечной электропроводностью при наличии магнитного поля зависят от плотности плазмы. Эта зависимость отсутствует в идеальных газах и в идеальной незамагниченной плазме.

Изменение энтропии при отсутствии магнитного поля

$$\mathrm{d}S = [\mathrm{d}u + p\mathrm{d}(1/\rho)]/T; \tag{829}$$

при наличии магнитного поля

$$\mathrm{d}S_{\text{п}} = [\mathrm{d}u_{\text{п}} + p_{\text{п}}\mathrm{d}(1/\rho)]/T. \tag{830}$$

С учетом выражений (825) и (826) $\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_{\text{п}}$. Следовательно, энтропия плазмы не зависит от наличия и величины магнитного поля.

Не зависит от наличия магнитного поля и удельная теплоемкость плазмы при постоянном объеме

$$c_{v\,\text{п}} = (\partial u_{\text{п}}/\partial T)_v = (\partial u/\partial T)_v = c_v. \tag{831}$$

Пусть в плазме поддерживается постоянство газового давления p. Тогда

$$c_{p\text{п}} = (\partial i_n/\partial T)_p = c_p + [H^2/(4\pi\rho^2)]\,(\partial\rho/\partial T)_p,$$

или с учетом $p = \rho RT$

$$c_{p\text{п}} = c_p - 2RH^2/(8\pi p) = c_p - 2R\beta, \tag{832}$$

где

$$\beta = H^2/(8\pi p) = p_{\text{м}}/p.$$

Полученное выражение показывает, что $c_{p\text{п}}$ замагниченной плазмы уменьшается с ростом отношения магнитного и газового давлений плазмы. Из анализа выражений (831) и (832) следует, что показатель адиабаты $k_{\text{п}}$ замагниченной плазмы также зависит от отношения магнитного и газового давлений:

$$k_{\text{п}} = c_{p\text{п}}/c_{v\text{п}} = c_p/c_v - 2RH^2/(c_v\,8\pi p) = k - 2R\beta/c_v. \tag{833}$$

Глава XXV

ТЕРМОДИНАМИКА БЕЗМАШИННОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

§ 150. Термодинамические основы магнитогидродинамических генераторов

Ученые и инженеры стремятся повысить КПД процесса получения электроэнергии, а также создать силовые установки, основанные на новых принципах работы.

Первое направление поиска этих решений связано с увеличением начальной температуры рабочего тела и исключением промежуточных ступеней преобразования энергии (паровой котел, электрогенератор и др.). К этому направлению относятся магнитогидродинамические генераторы электроэнергии (МГД-генераторы), которые работают с высокой начальной температурой рабочего тела. Они не имеют в генераторе движущихся частей, имеющихся во всех тепловых двигателях (поршень, колесо турбины и т. п.).

Второе направление базируется на физических принципах преобразования теплоты и химической, атомной, термоядерной, световой энергий непосредственно в электрическую. К этому направлению исследований относятся разработки топливных элементов, представляющих собой электрохимические устройства, непрерывно преобразующие химическую энергию топлива и окислителя в электричество (рис. 181, *а*). На контактирующих поверхностях пористых электродов *1* и *2* в таком элементе осуществляются реакции:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e \text{ и}$$

$$2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e \rightarrow H_2O$$

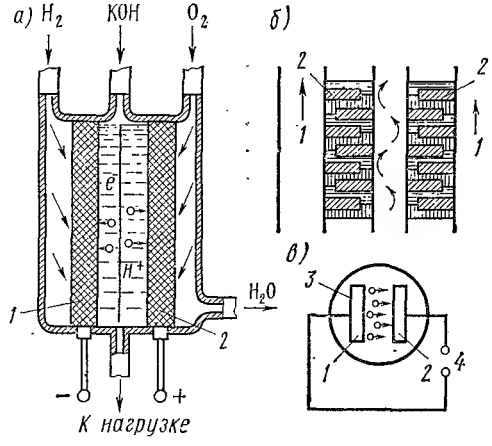

Рис. 181. Схемы преобразователей энергии:

а — электрохимический элемент; *б* — термоэлектрический генератор из полупроводников типов *n* и *p*: *1* — охладитель; *2* — изолятор; *в* — термоионный генератор: *1* — катод; *2* — анод; *3* — подвод теплоты; *4* — внешняя электрическая цепь

Термоэлектрические генераторы (рис. 181, *б*) работают по принципу термопар, но создаются из полупроводниковых материалов.

Простейшим термоионным генератором (рис. 181, *в*) является диод и др.

В настоящее время экспериментально доказана практическая осуществимость основных четырех способов генерирования электроэнер-

гии — МГД-генераторами, топливными элементами, термоэлектрическими и термоионными генераторами.

Работа большинства типов безмашинных генераторов определяется наличием в них источника теплоты и холодильника, и поэтому к ним применимы методы термодинамики.

Все современные машинные генераторы электрической энергии основаны на взаимодействии движущихся относительно друг друга проводника с током и магнитного поля. В МГД-генераторе (рис. 182) вместо твердого проводника используются ионизованный газ (плазма) или жидкий металл, движущиеся с большой скоростью перпендикулярно магнитному полю, создаваемому внешним магнитом *3*. В сме-

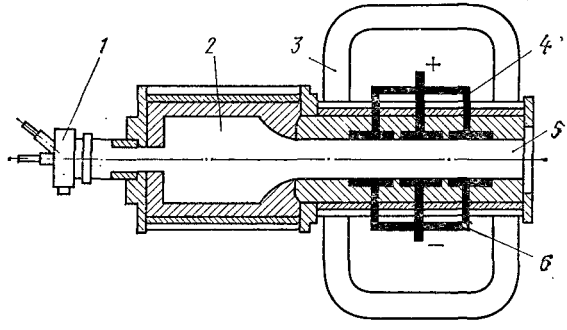

Рис. 182. МГД-генератор

ситель *1* подается химическое топливо и небольшое количество (обычно 1—2%) легкоионизующейся присадки (например, калий или натрий). В камере сгорания *2* при температуре 2000—2200 К образуется слабоионизованная плазма, которая с большой скоростью поступает в рабочий канал *5*. При пересечении магнитных силовых линий в плазменной струе появляется индуцированная э. д. с., значение которой пропорционально скорости струи газа или металла и напряженности магнитного поля. Под действием этой э. д. с. в плазме происходит разделение зарядов и возникает электрический ток, замыкающийся на внешнюю нагрузку через электроды *4* и *6*, омываемые плазменной струей.

Процесс изменения параметров в канале МГД-генератора подобен процессу расширения газа в турбине и отличается от него тем, что для адиабатного расширения в МГД-генераторе требуется не только отсутствие потерь трения, но и бесконечно большая электропроводность рабочего вещества. В плазменном МГД-генераторе не обязательно иметь полностью ионизованную плазму, так как зависимость электропроводности от степени ионизации показывает, что при $\alpha = 10^{-3}$ проводимость плазмы составляет половину максимальной (при $\alpha = 1{,}0$), а при $\alpha = 10^{-2}$ проводимость достигает значения более 90% от максимальной. Получение газовых струй с такой степенью ионизации возможно путем введения в газ небольшого количества (около 1% от веса газа) легкоионизующихся присадок (K, Na и др.).

Работа A, развиваемая МГД-генератором, определяется разностью энтальпий плазменной струи на входе (начальной) $i_н$ и выходе (конечной) $i_к$ МГД-генератора

$$A = i_н - i_к. \tag{834}$$

Здесь в соответствии с первой формулой (806)

$$i_н = \frac{1}{M_н p_н} \sum_{i=1}^{i=n} i_{iн} p_{iн}; \quad i_к = \frac{1}{M_к p_к} \sum_{i=1}^{i=n} i_{iк} p_{iк}, \tag{835}$$

где

$$M_н = \frac{1}{p_н} \sum_{i=1}^{i=n} M_{iн} p_{iн}; \quad M_к = \frac{1}{p_к} \sum_{i=1}^{i=n} M_{iк} p_{iк},$$

M_i, p_i и i_i — соответственно молярная масса, давление и энтальпия компонентов плазмы.

Энтропия струи на входе в МГД-генератор определяется выражением

$$s_н = \frac{1}{M_н p_н} \left[\sum_{i=1}^{i=n} \left(s_i - R \ln \frac{p_н}{p_0} \right) p_i \right], \tag{836}$$

где s_i — табличное значение энтропии компонентов плазмы, определяемое по температуре $T_н$. В таблицах даны параметры, условно отнесенные к давлению p_0. Поправка на давление определяется для изотермного процесса $pv = \text{const}$ с учетом того, что для идеального газа $du = 0$ и $T = pv/R$:

$$ds = dq/T = (du + pdv)/T = pdvR/(pv) = Rdv/v;$$

$$\Delta s = R \ln u_2/v_1 = R \ln p_1/p_2 = -R \ln p_2/p_1.$$

Зная, что при равновесном истечении газа изменение его состава следует за изменением давления и температуры, можно принять начальную энтропию равной конечной энтропии ($s_н = s_к$) и из этого условия определить температуру на срезе МГД-генератора.

Работа, или изменение энтальпии,

$$A = i_н - i_к = \int_{T_н}^{T_к} c_p \, dT = c_p (T_н - T_к), \tag{837}$$

где c_p — средняя теплоемкость в диапазоне температур от $T_н$ до $T_к$. Если принять процесс истечения адиабатным, то $T_к/T_н = (p_к/p_н)^{(k-1)/k}$ и тогда выражению (837) можно придать вид

$$A = i_н - i_к = \frac{k}{k-1} RT_к \left[\left(\frac{p_н}{p_к} \right)^{(k-1)/k} - 1 \right]. \tag{838}$$

Термический КПД, или КПД преобразования энергии, определяется в виде отношения теплоперепада к энтальпии струи на входе МГД-генератор:

$$\eta_t = (i_н - i_к)/i_н = 1 - i_к/i_н = 1 - (p_к/p_н)^{(k-1)/k}. \tag{839}$$

Из-за конечной электропроводности плазмы часть энергии выделяется в виде джоулевой теплоты внутри МГД-генератора, что приводит к увеличению энтропии и, как следствие этого, к уменьшению полезно используемой разности энтальпий при том же перепаде давлений.

В этом случае внутренний КПД $\eta_{вн}$ МГД-генератора определяется в виде отношения уменьшения энтальпии газа в канале к уменьшению энтальпии, которая наблюдалась бы при изоэнтропном процессе течения:

$$\eta_{вн} = (i_н - i_к)/(i_н - i'_к) = \eta_t/(1 - i'_к/i_н) = \eta_t/(1 - T'_к/T_н),$$

где $i'_к$ и $T'_к$ — энтальпия и температура на выходе для изоэнтропного процесса.

Так как $T'_к/T_н = (p_к/p'_н)^{(\varkappa-1)/\varkappa}$ при условии равенства давлений на выходе из МГД-генератора как для реального, так и для изоэнтропного течения, то

$$\eta_{вн} = \eta_t/[1 - (p_к/p_н)^{(\varkappa-1)/\varkappa}],$$

где $\varkappa$ — показатель изоэнтропы.

Вышеизложенный цикл может быть осуществлен в работе комбинированной установки. Для получения высокой электропроводности он должен осуществляться при температуре газа не ниже 2000 К. Однако при такой температуре в холодильник отводится слишком много теплоты, в связи с чем в качестве второй ступени комбинированной установки целесообразно применить газовую турбину, как показано на рис. 183.

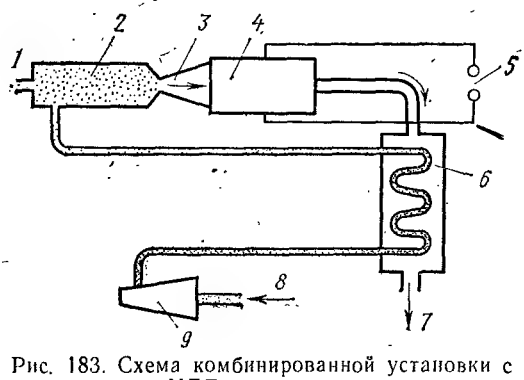

Рис. 183. Схема комбинированной установки с МГД-генератором:

1 — подача топлива; 2 — камера сгорания; 3 — расширяющееся сопло; 4 — МГД-генератор; 5 — внешняя электрическая цепь; 6 — теплообменник; 7 — выход в атмосферу; 8 — вход воздуха; 9 — компрессор

Если же процесс расширения газа в канале МГД-генератора является изотермным, то

$$A = RT_н \ln p_н/p'_к.$$

Этот процесс при больших степенях расширения $\varepsilon > 10^4$ дает бо́льшие значения A, чем адиабатный.

Если фазовое состояние рабочего вещества изменяется, то основным циклом МГД-генератора становится цикл паросиловой установки.

Эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую зависит от разности энтальпий газа (плазмы) на входе и выходе потока. В рабочем канале МГД-генератора температура (или энтальпия) газа уменьшается за счет совершения полезной работы преодоления электромагнитных сил. Однако одновременно идет и обратный процесс нагревания газа вследствие джоулева подогрева, вызванного проте-

канием тока через проводящий газ (плазму). Часть теплоты, полученной газом за счет джоулева подогрева, уходит на нагрев конструкции, а оставшаяся часть увеличивает энтальпию (или температуру) на выходе из МГД-генератора и используется в паротурбинном комплексе. Вместе с тем следует отметить, что джоулев подогрев приводит к снижению КПД как МГД-генератора, так и установки в целом и поэтому при создании такой комбинированной установки всегда стремятся к его уменьшению.

В термодинамическом цикле МГД-генератора (рис. 184) процесс *1-2* является сжатием газа в компрессоре; в процессе *2-3* происходит нагрев газа в камере сгорания, причем теплота подводится при постоянном давлении; процесс *3-4* является расширением газа в канале МГД-генератора и, наконец, процесс *4-1* изображает охлаждение газа в теплообменнике. В соответствии с этим циклом количество теплоты, поступающей к газу при сжатии в компрессоре,

$$q_1 = \int_1^2 T\mathrm{d}s = \Delta i - l_к = \Delta i\,[1 - l_к/(\Delta i)] =$$

$$= \Delta i\,(1 - \eta_к) =$$

$$= c_p T_2 (1 - T_1/T_2)(1 - \eta_к) =$$

$$= c_p (T_2 - T_1)(1 - \eta_к),$$

где $\eta_к$ — механический КПД компрессора.

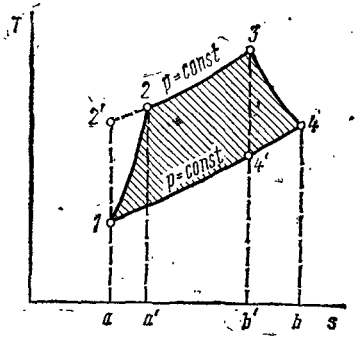

Рис. 184. Реальный цикл МГД-генератора

Количество теплоты, подведенное к газу в камере сгорания, составляет

$$q_2 = \int_2^3 T\mathrm{d}S = c_p (T_3 - T_2).$$

Количество теплоты, выделившееся в канале МГД-генератора вследствие джоулева подогрева,

$$q_3' = \int_3^4 T\mathrm{d}s = c_p (T_3 - T_4)(1 - \eta_э)/\eta_э,$$

где $\eta_э$ — электрический КПД МГД-генератора.

Если учесть также теплообмен газа с окружающей средой в канале МГД-генератора, то

$$q_3 = c_p (T_3 - T_4)\,\frac{1 - (\eta_э - \xi)}{\eta_э - \xi},$$

где ξ — коэффициент, учитывающий потери на теплообмен газа с окружающей средой.

Теплота, отводимая в теплообменники,

$$q_4 = \int_4^1 T ds = c_p (T_4 - T_1).$$

В соответствии с вышеизложенным КПД преобразования энергии в МГД-генераторе

$$\eta_t = (q_1 + q_2 + q_3 - q_4)/(q_1 + q_2 + q_3), \qquad (840)$$

или в соответствии с рис. 184

$$\eta_t = \text{пл. } 12341/\text{пл. } a1234b = 1 - \text{пл. } a14b/\text{пл. } a1234b.$$

Подстановка вышеприведенных выражений в формулу (840) дает

$$\eta_t = 1 - \frac{T_4 - T_1}{(T_2 - T_1)(1 - \eta_к) + (T_3 - T_2) + (T_3 - T_4)\dfrac{1 - (\eta_э - \xi)}{\eta_э - \xi}}.$$

В частном случае при $\eta_к = 1$, $\eta_э = 1$ и $\xi = 0$

$$\eta_t = 1 - (T_4 - T_1)/(T_3 - T_2).$$

Температура газа, выходящего из канала МГД-генератора, достигает значений 1800—2200 К. Целесообразной схемой, использующей теплоту этого газа, является схема МГД-генератора с регенеративным подогревом (рис. 185). Газ, покидающий МГД-генератор *2*, сначала проходит регенератор *3* и нагревает в нем свежий воздух из компрессора *4*. Этот воздух в подогретом состоянии поступает в камеру сгорания *1*.

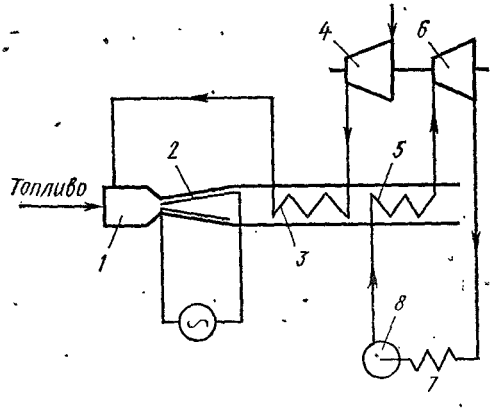

Рис. 185. МГД-генератор открытого типа

Затем газ, отдавший часть своей теплоты регенератору, нагревает в теплообменнике *5* рабочее вещество турбины *6*. После срабатывания в турбине рабочее вещество через конденсатор *7* и питательный насос *8* снова поступает в теплообменник *5*. Если принять при этом, что энтальпия газа, поступающего в канал МГД-генератора, не изменяется, то регенерация приводит к сокращению расхода топлива в камере сгорания, а следовательно, к повышению КПД установки в целом.

Для регенеративного подогрева в цикле МГД-генератора с регенерацией (рис. 186) используется теплота $q_р$ (участок *4-4*). Количество

теплоты, которое необходимо получить от сгорания топлива, при этом уменьшается на

$$q_р = \delta_р c_р (T_4 - T_2),$$

где $\delta_р$ — степень регенерации.

В этом случае КПД цикла

$$\eta_t = 1 - \frac{T_4 - T_1 - \delta_р (T_4 - T_2)}{(T_2 - T_1)(1 - \eta_к) + (T_3 - T_2) + (T_3 - T_4)\dfrac{1 - (\eta_э - \xi)}{\eta_э - \xi} - \delta_р (T_4 - T_2)}.$$

Для частного случая, когда $\eta_э = \eta_к = \delta_р = 1$, $\xi = 0$

$$\eta_t = 1 - (T_2 - T_1)/(T_3 - T_2).$$

Сопоставление полученных формул показывает, что КПД цикла с регенеративным подогревом выше, чем без подогрева.

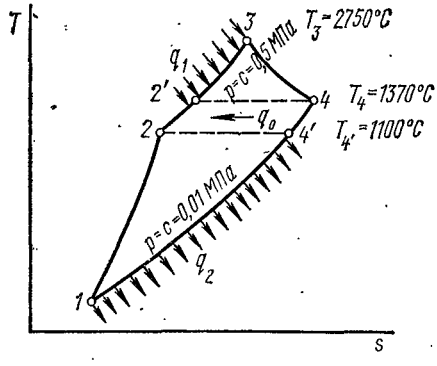

Рис. 186. Реальный цикл МГД-генератора с регенерацией

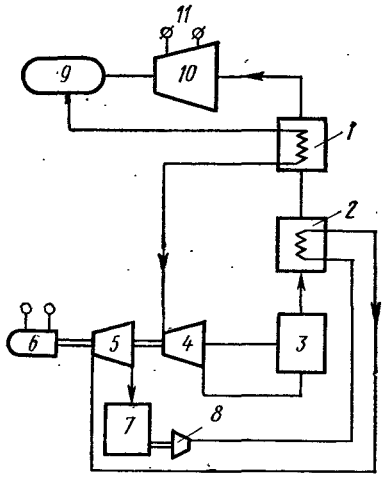

Рис. 187. Схема атомной электростанции с МГД-генератором:

1, 2 — теплообменники; *3* — атомный реактор; *4* — компрессор; *5* — паровая турбина; *6* — электрогенератор; *7* — конденсатор; *8* — питательный насос; *9* — фильтр; *10* — МГДГ; *11* — внешняя электрическая цепь МГДГ

Схема электростанции с МГД-генератором замкнутого цикла, использующая атомный реактор, представлена на рис. 187. Здесь паровая утилизирующая турбина в главном контуре дает 38 тыс. кВт, а компрессор первого контура потребляет 135 тыс. кВт, поэтому введен электрогенератор мощностью 97 тыс. кВт. Полная мощность МГД-генератора 515 тыс. кВт.

§ 151. Термодинамический расчет электротермического плазменного движителя

Плазму, полученную при электродуговом нагреве, применяют в плазменных движителях в качестве рабочего тела.

Так, например, в электротермических движителях (рис. 188) рабочее тело по трубопроводу *3* подводится в камеру *7*, нагревается элек-

трической дугой между анодом *1* и катодом *6* до плазменного состояния и затем истекает через сопло со скоростью около 20 000 м/с, создавая реактивную тягу. Источником электроэнергии служит батарея *2*. Жидкость, охлаждающая сопло, поступает по трубопроводу *5* и выходит через трубопровод *4*.

Для проведения расчета электротермического движителя следует задать температуру плазмы в камере движителя $T_к$, давление плазмы в камере $p_к$, рабочее тело. Для большей конкретизации ниже принимаются следующие значения этих параметров: $T_к = 12\,000$ К; $p_к = 0{,}01$ МПа; рабочее тело — гелий He, для которого потенциал ионизации $E_I = 24{,}5$ эВ (см. табл. 16).

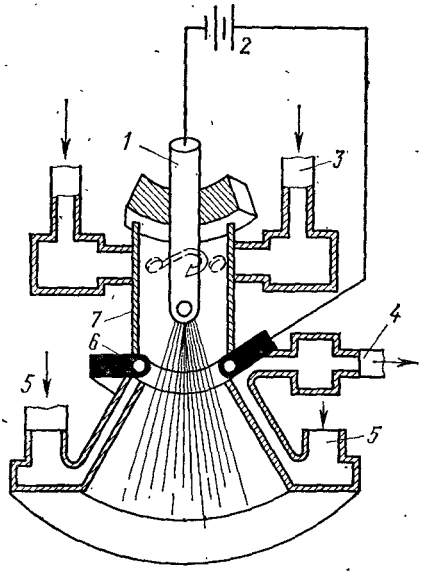

Рис. 188. Схема электротермического плазменного движителя

Для установления состава плазмы в камере должны быть использованы: константа равновесия процесса ионизации

$$K_р = p_{He^+}\, p_e / p_{He}, \qquad (841)$$

уравнение электронейтральности плазмы

$$n_e = n_{He^+} \text{ или } p_e = p_{He^+}. \qquad (842)$$

и закон Дальтона

$$p_к = p_{He} + p_{He^+} + p_e. \qquad (843)$$

Для определения константы равновесия можно воспользоваться уравнением (789):

$$\lg K_р = -\frac{5040}{T} E_I + \frac{5}{2} \lg T - 1{,}62 = -3{,}72; \qquad (844)$$

$$K_р = 1{,}91 \cdot 10^{-4}.$$

Из уравнений (841), (842) и (843) следует:

$$p_к = 2p_e + p_{He} = 2p_e + \frac{p_e^2}{K_р};$$

$$p_e = -K_р + \sqrt{K_р^2 + p_к K_р}.$$

Для выбранных значений исходных параметров имеем:

$$p_e = 1{,}59 \cdot 10^{-5} \text{ МПа}; \; p_{He^+} = 1{,}59 \cdot 10^{-5} \text{ МПа}; \; p_{He} = 0{,}0099682 \text{ МПа}.$$

Степень ионизации определяется по формуле

$$\alpha = \sqrt{1/(1 + p_к/K_p)}, \qquad (845)$$

а молярная масса смеси — по зависимости

$$M_m = \frac{1}{p_к} \sum_{i=1}^{i=n} p_i M_i = \frac{1}{p_к} (p_{He} M_{He} + p_{He^+} M_{He^+}). \qquad (846)$$

В соответствии с уравнениями (845) и (846)

$$\alpha = 1{,}59 \cdot 10^{-3} \text{ и } M_m = 3{,}98 \text{ кг/моль}.$$

Далее определяются энтальпия и энтропия газа в камере. Для этого можно воспользоваться соотношением (806):

$$i_к = \frac{1}{M_m p_к} \sum_{i=1}^{i=n} I_i p_i = \frac{I_{He^+} p_{He^+} + I_e p_e + I_{He} p_{He}}{M_m p_к}. \qquad (847)$$

Входящие в выражение (847) значения I_{He^+}, I_e и I_{He} определяются либо по si-диаграмме, либо расчетным путем по формуле

$$I_{He} = -|\Delta I|_0^{293} + c_{pHe} T_к,$$

где

$$|\Delta I|_0^{293} = -6\,100 \text{ Дж/моль}; \; c_{pHe} = 20{,}8 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Тогда

$$I_{He} = 243\,900 \text{ Дж/моль}.$$

Подстановка полученных данных в формулу (847) дает $i_к = 62\,900$ Дж/кг.

Энтропия определяется в соответствии с формулой (806):

$$s_к = = \frac{1}{M_m p_к} \sum_{i=1}^{i=n} s_i p_i = \frac{p_e s_e + p_{He} s_{He} + p_{He^+} s_{He^+}}{M_m p_к}. \qquad (848)$$

По зависимости (836)

$$s_{He} = s_{He\,p_0=1} - R \ln p_к/p_0 \text{ и } s_e = s_{e\,p_0=1} - R \ln p_к/p_0.$$

Если в выражении (848) принять $s_{He} = s_{He^+}$, что не внесет большой ошибки, и значения s_{He} и s_e при давлении $p_0 = 1{,}0$ найти по таблицам, то

$$s_{He} = s_{He^+} = 222{,}2 \text{ Дж/(моль · К)}; \; s_e = 117 \text{ Дж/(моль · К)}$$

и тогда

$$s_к = 55{,}5 \text{ кДж/(кг · К)}.$$

Параметры газа на срезе сопла могут быть определены при известной степени расширения газа в сопле (ниже эта степень принимается равной 1000). Тогда давление на срезе сопла

$$p_c = p_к/10^3 = 10^{-5} \text{ МПа}.$$

Так как потенциал ионизации He велик, можно допустить, что на срезе сопла ионизация отсутствует (для рабочих тел с низким потенциалом ионизации такое допущение принимать нельзя).

Для адиабатного (изоэнтропного) процесса $s = \text{const}$. Следовательно,

$$s_к = s_с = 55{,}5 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}.$$

Для установленных таким образом условий температура газа на срезе сопла определяется методом подбора, изложенным в § 128. Выполненный расчет показывает, что на срезе сопла $T_с = 760$ К. Известное значение $T_с$ дает возможность определить энтальпию газа на срезе сопла по формуле $i_с = I_{He}/M_{He} = 2435$ кДж/кг.

Скорость истечения газа из сопла

$$w_с = 44{,}7\sqrt{i_к - i_с} = 44{,}7\sqrt{62\,900 - 2435} = 11\,200 \text{ м/с}.$$

Плотность газа в камере и на срезе сопла определяется в соответствии с уравнением (64):

$$\rho_к = \frac{p_к}{R_н T_н} = 0{,}394 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3. \qquad \rho_с = \frac{p_с}{R_с T_с} = 0{,}62 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3.$$

Известные значения $p_к$, $p_с$, $\rho_к$ и $\rho_с$ дают возможность определить показатель изоэнтропы по формуле

$$\varkappa = \frac{\lg p_к - \lg p_с}{\lg \rho_к - \lg \rho_с} = \frac{\lg 0{,}1 - \lg 10^{-4}}{\lg 0{,}394 \cdot 10^{-3} - \lg 0{,}62 \cdot 10^{-6}} = 1{,}66,$$

а также в соответствии с формулами (577), (579), (588) дают возможность уточнить при $k = \varkappa$ величину $w_с$ и определить критические параметры $w_{кр}$, $p_{кр}$ и $\rho_{кр}$:

$$w_с = 10850 \approx 11200 \text{ м/с}; \; p_{кр} = 4{,}94 \cdot 10^{-3} \text{ МПа и}$$

$$w_{кр} = 5575 \text{ м/с}; \; \rho_{кр} = 0{,}257 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3.$$

Для определения критических значений площади $f_{кр}$ и диаметра $d_{кр}$ сопла необходимо задать расход газа. Например, $m = 0{,}3 \cdot 10^{-3}$ кг/с, тогда

$$f_{кр} = m/(\rho_{кр} w_{кр}) = 0{,}3 \cdot 10^{-3}/(0{,}257 \cdot 10^{-3} \cdot 5575) =$$

$$= 0{,}209 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \text{ и } d_{кр} = \sqrt{4f_{кр}/\pi} = 1{,}64 \text{ см}.$$

Размеры среза сопла: площадь $f_с = \dfrac{m}{\rho_с w_с} = 0{,}0043$ м², диаметр $d_с = \sqrt{4f_с/\pi} = 7{,}4$ см.

§ 152. Термодинамические основы топливных элементов

Проблема использования «холодных» реакций окисления, в совершенстве разрешенная природой, находит свое техническое применение в топливных элементах, основными характеристиками которых являются электродвижущая сила E и максимально возможная работа A. Оба этих параметра рассчитываются термодинамическими методами.

Процесс, происходящий в топливном элементе, из-за малого электрического тока может с большой степенью точности приниматься в качестве обратимого изобарно-изотермного процесса. Совокупность выражений (52) и (53) дает возможность для такого процесса записать уравнение Гиббса—Гельмгольца в виде $G = I + T\,(\partial G/\partial T)_p$. Для двух точек процесса это уравнение имеет вид

$$\Delta G_{p,T} = \Delta I_{p,T} + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p. \qquad (849)$$

Для топливного элемента изменение изобарно-изотермного потенциала ΔG равно работе по переносу электрического заряда $n\Phi_A$, где n — валентность и $\Phi_A = 96\,500$ Кл/моль — постоянная Фарадея. Следовательно,

$$A = \Delta G = -n\Phi_A E = -96\,500\ nE, \qquad (850)$$

где E — электродвижущая сила элемента.

Изменение энтальпии (287) в изобарном процессе соответствует теплоте реакции, поэтому $\Delta I_{p,T} = Q_p$. Следовательно, уравнение (849) может быть записано в виде

$$\Delta G = -96\,500\,nE = \Delta I - 96\,500\,nI\,(\partial E/\partial T)_p, \qquad (851)$$

откуда

$$E = -\Delta I/\,(96\,500n) + T\,(\partial E/\partial T)_p. \qquad (852)$$

Соотношение между приращениями ΔG и ΔI определяется алгебраическим знаком $(\partial E/\partial T)_p$: если $(\partial E/\partial T)_p = 0$, то $\Delta G = \Delta I$, т. е. работа производится за счет убыли энтальпии и топливный элемент работает без теплообмена; при $(\partial E/\partial T)_p < 0$ выполняется условие $\Delta I > \Delta G$, свидетельствующее о том, что работа меньше теплового эффекта реакции и избыток теплоты элемент отдает в окружающую среду. Если же теплоотдача затруднена, то элемент будет нагреваться: при $(\partial E/\partial T)_p > 0$ выполняется условие $\Delta I < \Delta G$, т. е. работа электрического тока больше теплового эффекта реакции и теплота заимствуется из окружающей среды. Если к тому же $(\partial E/\partial T)_p = \text{const}$, то работа в элементе производится лишь за счет теплоты окружающей среды. Последнее особенно важно для работы топливных элементов, установленных на космическом корабле.

В качестве примера ниже определяются э. д. с. и максимальная работа топливного элемента, изображенного на рис. 181, *а*. В этом элементе O_2 и H_2 поступают под давлением через пористые платиновые электроды *1* и *2* в электролит — раствор щелочи КОН. При этом атомы O_2 захватывают электроны с поверхности пор в металле, превращаются в отрицательные ионы и перемещаются к электроду *1*, где отдают электроны и, превращаясь в нейтральные атомы, вступают в реакцию с H_2, образуя H_2O в результате реакций $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows H_2O$. Для этой реакции $\Delta G_{298} = -238\,000$ Дж/моль и $\Delta I_{298} = 286\,000$ Дж/моль.

В соответствии с выражением (849)

$$(\partial \Delta G/\partial T)_p = \Delta G - \Delta I/T = (-238\,000 + 286\,000)/298 =$$
$$= 161 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Совместное решение выражений (849) и (851) дает

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{96\,500\,n}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p, \text{ поэтому}$$

$$(\partial E/\partial T)_p = -161/(96\,500 \cdot 2) = -0{,}000834 \text{ В/К}.$$

По формуле (852), $E = 286\,000/(96\,500 \cdot 2) - 298 \cdot 0{,}000834 = 1{,}23$ В, а по формуле (850), $A = \Delta G = -238\,000$ Дж/моль, что и требовалось определить.

Приведенный пример иллюстрирует возможности топливного элемента. Однако для того чтобы эти возможности стали технической действительностью, необходимо преодолеть значительные трудности, связанные главным образом с малой скоростью «холодной» реакции окисления, идущей к тому же лишь на поверхности электродов, малой подвижностью ионов в электролите и т. п. В настоящее время батареи топливных элементов работают на опытных автомобилях вместо двигателя внутреннего сгорания, в космосе в качестве источника бортового питания космических кораблей.

§ 153. Термодинамические основы термогенераторов

Термогенераторы основываются на трех термоэлектрических эффектах: эффекте Зеебека, когда в разомкнутой цепи, состоящей из двух разнородных проводников, концы которых находятся при различной температуре, возникает э. д. с.; эффекте Пельтье, когда при прохождении тока в термически однородной системе через стык двух различных проводников на стыке выделяется или поглощается теплота; эффекте Томсона, когда в термически неоднородной системе помимо теплоты Джоуля выделяется теплота Томсона, пропорциональная градиенту температуры и силе тока. Математически эти эффекты соответственно записываются:

$$dE = \alpha_{1\text{-}2}\, dT; \tag{853}$$

$$dQ = \Pi_{1\text{-}2}\, dI; \tag{854}$$

$$dQ = \tau dI\, (\partial T/\partial x) dx, \tag{855}$$

где $\alpha_{1\text{-}2}$ — коэффициент термо-э. д. с., зависящий от материала ветвей термоэлемента; $\Pi_{1\text{-}2}$ — коэффициент Пельтье; τ — коэффициент Томсона; x — длина проводника; I — сила тока; E — термо-э. д. с. Индексы 1 и 2 относятся к горячему и холодному спаям.

В замкнутой цепи при разности температур dT кроме теплоты, передаваемой теплопроводностью, и теплоты Джоуля (ими пренебрегают) мощность $dE dI = \alpha_{1\text{-}2}\, dT dI$ расходуется на теплоту Пельтье $(\Pi_1 - \Pi_2) dI$ и теплоту Томсона $(\tau_1 - \tau_2) dI dT \frac{dx}{dx}$, причем все три явления меняют знак при изменении направления тока или знака dT.

В соответствии с первым законом термодинамики

$$\alpha_{1\text{-}2}\, dT dI = (\tau_1 - \tau_2) dI dT + (\Pi_1 - \Pi_2) dI.$$

Так как $\Pi = f(T)$, то

$$\alpha_{1\text{-}2} = \tau_1 - \tau_2 + \partial\Pi_{1\text{-}2}/\partial T. \qquad (856)$$

В соответствии со вторым законом термодинамики для обратимых процессов $\sum_{i=1}^{i=n} dQ_i/T_i = 0$, поэтому

$$\frac{\tau_2-\tau_1}{T}\,dT dI + \frac{\Pi_1}{T_1}\,dI - \frac{\Pi_2}{T_2}\,dI = 0. \qquad (857)$$

После сокращения на dI и замены разности $\Pi_1/T_1 - \Pi_2/T_2$ на

$$\Pi_1/T_1 - \Pi_2/T_2 = d(\Pi_{1\text{-}2}/T) = d\Pi_{1\text{-}2}/T - \Pi_{1\text{-}2}/T^2\,dT$$

уравнению (857) может быть придан вид

$$\tau_1 - \tau_2 - \Pi_{1\text{-}2}/T + d\Pi_{1\text{-}2}/dT = 0. \qquad (858)$$

Сравнивая (856) и (858), находим

$$\Pi_{1\text{-}2} = \alpha_{1\text{-}2}\,T \qquad (859)$$

и, подставляя $\partial\Pi_{1\text{-}2}/\partial T = \alpha_{1\text{-}2} + T\partial\alpha_{1\text{-}2}\,\partial T$ в (856), получаем

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{T}(\tau_1 - \tau_2). \qquad (860)$$

Зависимости (856) и (859) называют *первым* и *вторым соотношениями Томсона*. Более строго, с учетом теплоты Джоуля и теплопроводности, они выводятся на основе термодинамики необратимых процессов.

Сила тока в ячейке термоэлемента составляет $I = E/(R + r)$, где R — внешнее электрическое сопротивление; r — внутреннее электрическое сопротивление.

Для рассматриваемого элемента $r = r_1 + r_2 = (\rho_1/f_1 + \rho_2/f_2)l$, где ρ_1 и ρ_2 — удельные электрические сопротивления ветвей; f_1 и f_2 — площади поперечного сечения ветвей; l — длина.

Соотношение (853) показывает, что

$$E = \int_{T_2}^{T_1} \alpha(T)\,dT.$$

Если принять среднее значение коэффициента термо-э. д. с. в интервале температур $T_1 - T_2$

$$\alpha = (\alpha_1 + \alpha_2)/2,$$

то

$$E \approx \alpha(T_1 - T_2).$$

Подстановка этого соотношения в зависимость для силы тока приводит последнюю к виду

$$I = \alpha(T_1 - T_2)/[r(m + 1)], \qquad (861)$$

где $m = R/r$ — параметр нагрузки.

Следовательно, полезная мощность

$$N = I^2R = \alpha^2(T_1 - T_2)^2 m/[r(m + 1)^2], \qquad (862)$$

а напряжение

$$V = \alpha(T_1 - T_2)ml/(m+1). \qquad (863)$$

Термический КПД ячейки термоэлемента без учета теплопередачи конвекцией и излучением составляет

$$\eta_t = N \Big/ \sum_{i=1}^{i=n} Q_{\text{затр}} = N/(Q_{\text{П}} + Q_{\text{тепл}} - 1/2Q_{\text{Дж}} \pm Q_{\text{Т}}), \qquad (864)$$

где $Q_{\text{П}}$ — теплота Пельтье; $Q_{\text{тепл}}$ — теплота, переданная теплопроводностью; $Q_{\text{Дж}}$ — теплота Джоуля; $Q_{\text{Т}}$ — теплота Томсона.

В выражении (864) теплота Пельтье

$$Q_{\text{П}}(T_1) = \Pi I = \alpha T_1 I = \alpha^2 T_1 (T_1 - T_2)/[r(m+1)]; \qquad (865)$$

теплота процесса теплопроводности

$$Q_{\text{тепл}} = \kappa (T_1 - T_2), \qquad (866)$$

где $\kappa = (\lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2)\frac{1}{l}$ — коэффициент теплопроводности термоэлемента;

теплота Джоуля

$$1/2Q_{\text{Дж}} = 1/2I^2 r = 1/2\alpha^2 (T_1 - T_2)/[T_1 (m+1)^2 r]; \qquad (867)$$

теплота Томсона

$$\Delta Q_{\text{Т}} = I\int_{T_2}^{T_1} \tau''(T)\,dT - I\int_{T_2}^{T_1} \tau'(T)\,dT = I\int_{T_2}^{T_1} (\tau'' - \tau')\,dT,$$

или если допустить, что $\alpha(T_1) = \alpha(T_2) = \alpha_{\text{ср}}$, то в соответствии с выражением (860)

$$\Delta Q_{\text{Т}} = I\int_{T_2}^{T_1} -T\frac{d\alpha}{dT}\,dT \cong IT_{\text{ср}}\int_{T_2}^{T_1} -d\alpha = IT_{\text{ср}}[\alpha(T_1) - \alpha(T_2)] = 0.$$

Вводя так называемый коэффициент добротности

$$a = \alpha^2/(\kappa r)\ \text{К}^{-1}, \qquad (868)$$

формуле (864) с учетом выражений (865), (866) и (867) может быть придан вид

$$\eta_t = \eta_{t\,\text{Карно}} \frac{m/(m+1)}{1 + (m+1)/(aT_1) - \Delta T/[2T_1(m+1)]}, \qquad (869)$$

где $\eta_{t\,\text{Карно}} = (T_1 - T_2)/T_1$, $m = R/r$ — параметр нагрузки.

Ниже приведен пример определения конструктивных размеров термоэлектрического генератора из теллурида свинца PbTe:

$$p\text{-тип PbTe} + 0{,}3\%\ \text{Na},\quad n\text{-тип PbTe} + 0{,}01\%\,\text{PbI}_2$$

мощностью $N = 10$ Вт и напряжением $V = 3$ В при $T_1 = 873$ К и $T_2 = 293$ К, если известен коэффициент теплопередачи $\kappa = 232{,}6$ Вт/(м^2 · К).

При средней температуре

$$T_{ср} = (T_1 + T_2)/2 = (873 + 293)/2 = 583 \text{ К}$$

материал термоэлектрического преобразователя имеет удельное электрическое сопротивление $\rho = 5 \cdot 10^5$ Ом · м, коэффициент термо-э. д. с. $\alpha = 600 \cdot 10^{-6}$ В/К, теплопроводность $\lambda = 2$ Вт/(м · К).

Коэффициент добротности определяется по формуле (868):

$$a = \frac{600^2 \cdot 10^{-12} \cdot 10^5}{4 \cdot 2 \cdot 5} = 0{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}.$$

Обычно для термоэлектрических преобразователей оптимальное соотношение $m = R/r = 1{,}2 \div 1{,}4$, поэтому принимается $m = 1{,}3$ и тогда термический КПД, определяемый по формуле (869),

$$\eta_t = \frac{580}{873} \frac{1/3/(1{,}3+1)}{1+(1{,}3+1)/(0{,}9 \cdot 10^{-3} \cdot 873) - 1 \cdot 580 \cdot 1/[2 \cdot 873\,(1{,}3+1)]} = 9{,}91\,\%.$$

Знание мощности и термического КПД дает возможность определить теплоту, подводимую к элементу и отводимую от него:

$$Q_1 = N/\eta_t = 10/0{,}0991 = 101{,}0 \text{ Вт и } Q_2 = Q_1 - N = 91{,}0 \text{ Вт}.$$

Площадь f спаев термоэлемента можно определить из соотношения

$$Q_2 = \kappa f\,(T_1 - T_2),$$

где Q_2 — отводимая теплота; κ — коэффициент теплопередачи; T_1 — температура горячего спая; T_2 — температура холодного спая.

Тогда

$$f = Q_2/\kappa\,(T_1 - T_2) = 91{,}0/\,(232{,}6 \cdot 580) = 6{,}74 \text{ см}^2.$$

Сила тока $I_{бат}$ батареи определяется соотношением

$$I_{бат} = V_{бат}/R = E n_{посл}/(R + r), \qquad (870)$$

где $V_{бат}$ — напряжение батареи; R — сопротивление нагрузки; $n_{посл}$ — число элементов, соединенных последовательно.

В соответствии с формулой число термоэлементов, соединенных последовательно,

$$n_{посл} = V_{бат}\,(m + 1)/(Em) = V_{бат}\,(m + 1)/[\alpha\,(T_1 - T_2)m] =$$
$$= 3\,(1{,}3 + 1)/\,(600 \cdot 10^{-6} \cdot 580 \cdot 3) \cong 16 \text{ шт.}$$

Внутреннее сопротивление батареи термоэлементов

$$r = R/m = V^2/\,(Nm) = 3^2/\,(10 \cdot 1{,}3) = 0{,}692 \text{ Ом}.$$

Высота термобатареи l определяется из соотношения

$$r = (2\rho l/f_1)\,(n_{посл}/n_{пар}),$$

где $n_{пар}$ — число термоэлементов, соединенных параллельно. Так как $f = f_1 n_{посл} n_{пар}$, то $r = 2\rho\,l n_{посл}/f$, откуда

$$l = rf/(2\rho n_{посл}^2) = \frac{0{,}692 \cdot 6{,}74}{2 \cdot 0{,}005 \cdot 16^2} = 1{,}82 \text{ см}.$$

Так как плотность материала термоэлементов составляет 8150 кг/м³, то масса термобатареи равна

$$M = 8150 \cdot 6{,}74 \cdot 1{,}82 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 0{,}1 \text{ кг}.$$

Для определения числа групп термоэлементов, соединенных параллельно, необходимо исходя из конструктивных и технологических соображений задаться величиной площади спая ячейки термобатареи.

§ 154. Термоэлектронные генераторы

Термоэлектронный метод преобразования теплоты в электрическую энергию особенно перспективен для средних и больших мощностей.

Термоэлектронный преобразователь простейшей формы состоит из двух поверхностей с небольшим зазором между ними: одна поверхность испускает электроны, а другая собирает их. Этим термоэлектронный преобразователь похож на обычный диод.

Изменяя температуру катода в двухэлектродной лампе, получают эмиссию электронов с поверхности катода. Теплота, подведенная к катоду, идет на работу выхода электронов. На аноде осуществляется как бы конденсация электронов. В результате вылета электрона на катоде образуется заряд и, чтобы уйти за пределы взаимодействия, электрон должен иметь избыток энергии.

При расчете термоэлектронных генераторов используют уравнение Ричардсона для эмиссионного тока с единицы площади поверхности катода

$$j_s = I/F = AT^2 \exp^{(-E/kT)}, \qquad (871)$$

где E — работа выхода для данного материала; A — постоянный множитель, теоретически равный $60{,}2 \cdot 10^4$ А/ (м² · К²). Практически коэффициент А для разных металлов имеет различное значение, и, кроме того, величины А и Е зависят от состояния поверхности металла и ряда других факторов.

Уравнение (871) характеризует плотность тока, эмитируемого с поверхности металла в абсолютный вакуум. При температурах порядка 1800—2000 К для получения большой плотности тока (порядка 1000 А/м²) работа выхода должна составлять 3—3,5 эВ.

Плотность тока, проходящего через зазор с пространственным зарядом, значительно меньше, так как электроны должны преодолеть дополнительный потенциальный барьер. Она определяется выражением

$$j = j_s e^{-eV/(kT)},$$

где V — величина барьера, образованного пространственным зарядом.

Для термогенераторов зависимость плотности тока от температуры катода и величины межэлектродного промежутка d определяется по уравнению

$$j = 7{,}73 \cdot 10^{-8} T^{3/2}/d^2.$$

Как видно из этого соотношения, влияние зазора очень велико. В настоящее время созданы генераторы с зазором порядка 10 мкм.

Для нейтрализации объемного заряда вводят в зазор положительные ионы, при этом из-за малой подвижности ионов ионным током обычно пренебрегают. Величина тока вакуумного преобразователя определяется по формуле

$$I = I_к - I_а = A_к T_к^2 e^{\frac{-V_R - \varphi_а}{\kappa T_к}},$$

где V_R — падение напряжения на сопротивлении; $\varphi_а$ — потенциал выхода анода.

Полезная мощность

$$N = IV_R.$$

Выражение для КПД

$$\eta = \frac{N}{q_к} = \frac{IV_R}{I\varphi_к + I(V_{изб} + \varphi_а + V_R - \varphi_к) + U_T + q_{пот}},$$

где $V_{изб}$ — падение напряжения в зазоре; $U_т$ — кинетическая энергия электронов; $q_{пот}$ — тепловые потери (на излучение, теплопроводность, омические потери в электродах, охлаждение).

По предложению А. Ф. Иоффе, термоэлектронные преобразователи рассматривают как разновидность термоэлектрических генераторов, вводя коэффициент добротности $a = \alpha^2/(\kappa r)$, и называют *плазменными термопарами*. Коэффициент термо-э. д. с. определяют по формуле

$$\alpha = V_к/(T_к - T_а),$$

где $V_к$ — напряжение на катоде.

Зависимости, полученные для термоэлектрических генераторов, действительны и для термоэлектронных.

КПД термоэлектронных преобразователей в настоящее время не превышает 10%, однако они работают при более высоких температурах и с меньшей площадью излучателей, чем другие. Это позволяет создать не только более надежную, но и более легкую конструкцию плоской конфигурации, что также является существенным преимуществом термоэлектронных преобразователей.

Приведенные примеры иллюстрируют применение методов термодинамики для исследования отдельных вопросов, связанных с безмашинными преобразователями. Инженерное решение поставленных проблем в целом возможно лишь при привлечении методов всего комплекса физических наук, среди которых видное место занимает термодинамика. Каждому из разобранных безмашинных преобразователей свойственны специфические проблемы, часть которых удалось разрешить уже в настоящее время.

Глава XXVI.

ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 155. Задачи статистической термодинамики

Техническая термодинамика, основные положения которой изложены в предыдущих главах, является одним из разделов макроскопической физики и описывает изучаемые объекты в рамках четырехмерного пространства — времени. Энергия и вещество принимаются при этом в виде непрерывных функций величин, определяющих вещество, характеризуют его только в целом и не имеют смысла в применении к отдельным частицам, составляющим это вещество. К числу таких величин относятся давление, температура, объем и др. Термодинамические методы исследования тепловых процессов наглядны и дают достаточно достоверные результаты, подтверждаемые многочисленными опытами.

Вместе с тем эти методы из-за своей макроскопичности не могут раскрыть физической, молекулярной сущности тепловых процессов. В самом деле, рассмотрение вещества в виде непрерывной величины с какими-то едиными параметрами не соответствует реальной действительности, так как каждое вещество является совокупностью огромного числа частиц. Такая совокупность частиц, каждой из которых приписывается определенный вес, обычно называется *ансамблем* или *системой*. При этом каждая частица может рассматриваться в качестве отдельной подсистемы.

Макроскопические свойства веществ, изучаемые классической термодинамикой и наблюдаемые экспериментально, в своей основе определяются микроскопическими процессами взаимодействия (столкновениями) между частицами ансамбля, а также процессами взаимодействия частиц с различными внешними силовыми полями. Для описания таких ансамблей логично использовать динамические процессы многих тел, составляющих ансамбль. При этом каждое тело считается либо точечной частицей, либо микрочастицей, обладающей лишь небольшим числом внутренних степеней свободы.

Строгое описание явлений, происходящих в газах и плазме, требует полного исследования столкновений между частицами. Учитывая сложность этих процессов и их неоднозначное влияние на макроскопические свойства, можно утверждать, что поведение ансамбля (его свойства нельзя представить в виде простой суммы динамических и энергетических характеристик всех отдельных частиц) в целом будет определяться поведением всех составляющих его частиц.

Установление характера связи макроскопических свойств систем с микроскопическими явлениями, протекающими в них постоянно, является главной задачей статистической физики. Задачей статистической термодинамики, как составной части статистической физики, является изучение особенностей и макроскопических характеристик различных тепловых и энергетических процессов на основе молекулярно-кинетического подхода к изучаемым явлениям. Так как движения мо-

лекул, атомов, ионов и электронов из-за постоянных столкновений друг с другом происходят хаотично, то характер этих движений следует рассматривать не индивидуально, а только усредненно, т. е. статистическими методами.

При изучении тепловых и энергетических свойств макроскопических систем, состоящих из большого числа частиц и находящихся в состоянии статистического равновесия или близких к нему, классическая термодинамика, опирающаяся на феноменологический путь изучения явлений и процессов, и статистическая термодинамика дополняют друг друга.

§ 156. Функции распределения

В классической термодинамике рассматривается усредненное движение, так как всем частицам объема dV приписывается одинаковая скорость перемещения. В действительности движение частиц беспорядочное, они постоянно сталкиваются друг с другом и поэтому имеют скорости, различные по величине и направлению. С помощью статистических методов можно определить закон распределения частиц по скоростям. Этот закон оказывается вполне определенным, несмотря на полную хаотичность движения частиц.

Распределение частиц по скоростям определяется функцией распределения $f(w)$. Эта функция показывает среднее по времени число частиц данного сорта в данном элементе объема, которое имеет скорости, лежащие в заданном интервале. Практическое значение функции распределения $f(w)$ состоит в том, что любая величина, явно зависящая от скорости перемещения частиц и, следовательно, от $f(w)$, представляет собой некоторую среднюю характеристику газа. Действительно, полное число частиц всех скоростей в элементе объема определяется интегралом

$$n = \int f(w)\mathrm{d}w, \tag{872}$$

с помощью которого можно определить:

среднюю скорость частиц в элементе объема

$$\overline{w} = \frac{1}{n}\int wf(w)\,\mathrm{d}w = \int wf(w)\,\mathrm{d}w \Big/ \int f(w)\,\mathrm{d}w; \tag{873}$$

среднюю кинетическую энергию частиц с одинаковой массой m

$$m\overline{w}^2/2 = (m/2n)\int \overline{w}^2 f(w)\mathrm{d}w; \tag{874}$$

плотность среды

$$\rho(r, t) = m\int f(w)\mathrm{d}w; \tag{875}$$

плотность тока (для плазмы)

$$j = \sum z_i e \int w_i f_i(w)\mathrm{d}w, \tag{876}$$

где w_i — скорость ионов; z_i — зарядовое число иона; r — координата; t — время;

Таким образом, при известной функции распределения все макроскопические характеристики среды определяются однозначно. При этом следует учитывать, что для среды, имеющей в своем составе несколько сортов частиц, функции распределения необходимо определять отдельно для каждого сорта частиц.

Для рассмотрения многих теоретических и прикладных задач очень важным является распределение совокупности частиц, находящихся в тепловом равновесии. Если большое число частиц находится в ограниченном пространстве, в котором не действуют какие-то дополнительные силы, и каждая из частиц взаимодействует с другими в течение продолжительного времени, то в системе установится равновесное состояние и соответствующее ему распределение частиц по скоростям. При этом состоянии число частиц, скорость которых при сколкновениях увеличивается, будет равно числу частиц, скорость которых в результате столкновений уменьшается. Выражение для функции распределения частиц по скоростям в системе, находящейся в тепловом равновесии, было получено Максвеллом в 1859 г.

Пусть система находится в равновесном и стационарном состоянии, при котором число частиц с данными значениями скорости, несмотря на их столкновения друг с другом, остается неизменным. Иначе говоря, принимается, что столкновения между частицами не влияют на вид функции распределения (она остается неизменной). Обычно такое состояние называют состоянием статистического равновесия. При этих условиях

$$f(w_1)f(w_2) = f(w_3)f(w_4), \tag{877}$$

где $f(w_1)$ и $f(w_2)$ — число частиц со скоростями w_1 и w_2 до столкновения друг с другом; $f(w_3)$ и $f(w_4)$ — число частиц со скоростями w_3 и w_4 после столкновения.

Если в качестве аргумента функции распределения взять квадрат скорости, то выражение (877) получит вид

$$f(w_1^2)\,f(w_2^2) = f(w_3^2)\,f(w_4^2). \tag{878}$$

К процессу столкновения этих частиц можно применить закон сохранения энергии. В этом случае

$$mw_1^2/2 + mw_2^2/2 = mw_3^2/2 + mw_4^2/2,$$

или

$$w_1^2 + w_2^2 = w_3^2 + w_4^2. \tag{879}$$

С учетом выражений (878) и (879)

$$\ln f(w_1^2) + \ln f(w_2^2) = \ln f(w_3^2) + \ln f(w_1^2 + w_2^2 - w_3^2).$$

После дифференцирования по w_1^2 и w_2^2

$$\mathrm{d}f(w_1^2)/f(w_1^2)\,\mathrm{d}w_1^2 = \mathrm{d}f(w_2^2)/f(w_2^2)\,\mathrm{d}w_2^2. \tag{880}$$

Скорости w_1 и w_2 были выбраны произвольно, в связи с чем можно сделать вывод о постоянстве выражения (880), т. е.

$$\mathrm{d}f(w^2)/f(w^2)\mathrm{d}w^2 = -\beta. \tag{881}$$

или после интегрирования

$$f(w^2) = A \exp(-\beta w^2). \qquad (882)$$

Постоянную интегрирования A можно найти с помощью выражений (872) и (882), записанных вдоль одной из координатных осей, например x:

$$n = A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta w_x^2} w^2 \, dw_x.$$

Так как $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta w_x^2} w^2 \, dw_x = \sqrt{\pi/\beta}$, то $A = n(\beta/\pi)^{1/2}$.

Если при этом учесть три степени свободы, то

$$A = n(\beta/\pi)^{3/2}. \qquad (883)$$

Для определения β можно воспользоваться уравнениями, применяемыми для определения давления газа на стенки сосуда, в котором он заключен. Так как $pV = NkT$, то $p = nkT$, где $n = N/V$.

С другой стороны, давление p можно подсчитать в виде интеграла произведения числа частиц, ударяющихся о стенку, на величину импульса, передаваемого при этих столкновениях в единицу времени. Такой интеграл получит вид

$$p = n(\beta/\pi)^{3/2} \int_0^{\infty} 2mwe^{-\beta w^2} \times$$

$$\times w dw = nm/(2\beta). \qquad (884)$$

Следовательно,

$$\beta = m/(2kT). \qquad (885)$$

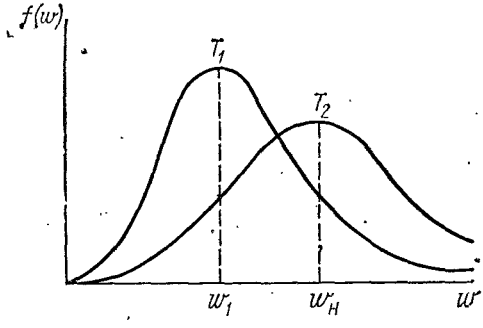

Рис. 189. Изменение максвелловской функции распределения по скоростям при различных температурах ($T_1 < T_2$)

С учетом полученных выражений равновесная максвелловская функция распределения частиц по скоростям принимает вид

$$f_0(w) = n[m/(2\pi kT)]^{3/2} w^2 e^{-mw^2/(2kT)}. \qquad (886)$$

Характерный вид максвелловской функции распределения представлен на рис. 189. График показывает, что при некотором значении скорости $w_н$ функция распределения имеет максимум. Эта скорость $w_н$ называется *наивероятнейшей*, так как скорости, близкие к $w_н$, чаще всего встречаются в массе частиц. Следует при этом заметить, что число частиц с очень большими и очень малыми скоростями оказывается сравнительно небольшим, но они тем не менее всегда имеются в любой системе.

Для определения наивероятнейшей скорости $w_н$ достаточно приравнять нулю производную от функции распределения:

$$\frac{d}{dw} f_0(w) = \frac{d}{dw}(w^2 e^{-mw^2/(2kT)}) = 0,$$

откуда

$$2we^{-mw^2/(2kT)}[1 - mw^2/(2kT)] = 0$$

или

$$w_н = \sqrt{2kT/m}. \tag{887}$$

Средняя $\overline{w}$ и среднеквадратичная $(\overline{w^2})^{1/2}$ скорости частиц ансамбля определяются соотношениями

$$\overline{w} = \frac{1}{n}\int_0^\infty w f_0(w)\,dw = [m/(2\pi kT)]^{3/2}\int_0^\infty w^3 e^{-mw^2/(2kT)}\,dw = \sqrt{8kT/(\pi m)};$$

$$(\overline{w^2}) = \frac{1}{n}\int_0^\infty w^2 f_0(w)\,dw = [m/(2\pi kT]^{3/2}\int_0^\infty w^4 e^{-mw^2/(2kT)}\,dw = 3kT/m. \tag{888}$$

Следовательно,

$$(\overline{w^2})^{1/2} = \sqrt{3kT/m}. \tag{889}$$

Сравнение полученных выражений показывает, что значения всех трех характерных скоростей близки между собой и определяются соотношениями

$$w_н : \overline{w} : (\overline{w^2})^{1/2} = 1 : 1{,}13 : 1{,}22.$$

Закон Максвелла описывает распределение частиц по скоростям в предположении, что полная энергия частиц совпадает с их кинетической энергией поступательного движения. Однако на практике встречается много случаев, когда ансамбль частиц находится во внешнем силовом поле. В этом случае полная энергия частиц

$$E = E_{пост} + E_{пот},$$

где $E_{пост} = mw^2/2$ — кинетическая энергия поступательного движения; $E_{пот}$ — потенциальная энергия во внешнем силовом поле, зависящая от координат.

С учетом действия внешних потенциальных сил выражение (886) получит вид

$$f(w, r) = n[m/(2\pi kT)]^{3/2} w^2 e^{-mw^2/(2kT) + E_{пот}/(kT)}.$$

Распределение, удовлетворяющее этому выражению, называется *распределением Максвелла—Больцмана*. Следует заметить, что это распределение можно рассматривать в качестве произведения вероятностей двух независимых событий:

вероятности данного значения скорости

$$f_1(w) = n\,[m/(2\pi kT)]^{3/2}\, w^2\, e^{-mw^2/(2kT)}, \tag{890}$$

и вероятности, отвечающей данной величине потенциальной энергии,

$$f_2(E) = n_0\, e^{-E_{пот}/(kT)}. \tag{891}$$

Здесь n_0 — плотность частиц в плоскости $r = 0$.

Выражение (890) описывает распределение частиц в пространстве скоростей и является уже известным распределением Максвелла. Выражение (891), описывающее распределение частиц в силовом потенциальном поле, называется распределением Больцмана.

Одним из наиболее часто встречающихся случаев больцмановского распределения в силовых внешних полях является распределение частиц в поле силы тяжести ($E_{пот} = mgh$). В этом случае

$$h = h_0\, e^{-mgh/(kT)}. \tag{892}$$

Полученное соотношение называется *барометрической формулой*. Она описывает распределение плотности или давления газа по высоте h. Распределение частиц газа по скоростям на каждой высоте (при $h = \text{const}$) при этом подчиняется максвелловскому.

Распределение атомов или ионов по возбужденным состояниям

$$n = n_0 \frac{g_i}{g_0}\, e^{-E_i/(kT)}, \tag{893}$$

где E_i — энергия возбужденных электронных уровней атома или иона; g_i, g_0 — статистические веса возбужденного и основного состояния атома или иона (обычно g_i, $g_0 \approx 1 \div 10$); n_0 — концентрация частиц в невозбужденном состоянии.

Распределение заряженных частиц в электростатических полях имеет вид

$$n = n_0\, e^{-eE/(kT)}, \tag{894}$$

где E — разность потенциалов.

Приведенные примеры больцмановского распределения частиц в силовых внешних полях свидетельствуют о большой практической значимости полученных соотношений.

§ 157. Квантовая статистика. Распределение Гиббса

В классической механике состояние любой системы полностью определяется координатами и импульсами всех ее частиц. Если для какого-то момента времени эти параметры заданы, то состояние системы в этот момент будет определено однозначно. В квантовой механике дело обстоит значительно сложнее, так как в этом случае координата и импульс, энергия и время, а также другие пары динамических величин, характеризующие состояние любой микрочастицы, не могут одновременно иметь строго определенные значения. Эта ситуация объяс-

няется так называемым принципом неопределенности Гейзенберга, смысл которого характеризуется известными соотношениями

$$\Delta p \Delta x > h \text{ и } \Delta \varepsilon \Delta \tau > h,$$

где h — постоянная Планка; Δp, Δx, $\Delta \varepsilon$, $\Delta \tau$ — мера неопределенности импульса, координаты, энергии и времени соответственно.

Таким образом, в квантовой механике нельзя точно определить состояние системы, в связи с чем определяется лишь вероятность нахождения системы в каком-то одном состоянии из числа многих возможных.

Кроме того, квантовое рассмотрение систем в отличие от классического позволяет учесть дискретный характер энергетических состояний системы. Это очень важно, так как попытки применения статистики Больцмана для квантовых процессов приводят к количественно и качественно неверным результатам.

Пусть в большой системе, состоящей из N подсистем, осуществляется обмен различными формами энергии, но не слишком интенсивно. В этом случае каждой из подсистем можно приписать свое, индивидуальное значение E_j и тогда полная энергия системы

$$E = \sum_{j}^{N} E_j.$$

Однако из-за принципа неопределенности макросостояние любой подсистемы, а следовательно, и всей системы в целом в каждый момент времени не может характеризоваться каким-то определенным значением энергии E. Поэтому можно только утверждать, что значение энергии подсистемы (или системы) определяется каким-то достаточно узким интервалом между E и $E + \Delta E$, где $E \gg \Delta E$. Кроме того, все состояния с различной энергией характеризуются и различными вероятностями. Если нескольким различным состояниям системы отвечает одна и та же энергия, то такие состояния называются *вырожденными*, а число состояний с одной и той же энергией называют *кратностью вырождения* или *статистическим весом*.

Величина ΔE достаточно мала, поэтому в интервале энергий $E \pm \Delta E$ все состояния системы равновероятны. Пусть Q_m — вероятность нахождения подсистемы (или системы) в определенном энергетическом состоянии. Эта вероятность будет равна отношению числа возможных состояний, при которых система имеет энергию в интервале $E_m - (E_m \pm \Delta E)$, к общему числу состояний системы:

$$Q_m = \eta(E_m; \Delta E)/\eta(E; \Delta E) = \exp[\ln \eta(E_m) - \ln \eta(E)],$$

или

$$Q_m = g_i \exp(-\beta E_m)/\Sigma g_i \exp(-\beta E_m) = g_i e^{-\beta E_m}/z, \qquad (895)$$

где

$$z = \sum g_i \exp(-\beta E_m).$$

Параметр z называется статистической суммой термодинамической системы, которая определяется суммированием по всем состояниям:

$$z = \Sigma g_i e^{-\beta E_m} = \Sigma g_i e^{-\beta (E_1 + E_2 + \ldots + E_i)} \quad (896)$$

или

$$z = z_1 z_2 \ldots z_i,$$

где E_1, E_2, ..., E_i — энергии, соответствующие различным степеням свободы системы.

Определим, например, статистическую сумму для систем, состоящих из одноатомных и двухатомных газов. Для одноатомных газов

$$z = z_п z_1 = \Sigma g_i e^{-\beta E_п} e^{-\beta E_i}, \quad (897)$$

где $E_п$ и E_i — энергия поступательного движения и энергия возбужденных электронных состояний системы соответственно.

Статистическая сумма по состояниям, соответствующая поступательному движению,

$$z_п = (2\pi mkT/h^2)^{3/2} V = (2\pi mkT/h^2)^{3/2} (N/n). \quad (898)$$

Различным уровням внутренней энергии атома ε_0, ε_1, ..., ε_m соответствуют различные электронные конфигурации и статистическая сумма по возбужденным электронным состояниям

$$z_i = g_0 e^{-\beta\varepsilon_0} + g_1 e^{-\beta\varepsilon_1} + \ldots + g_m e^{-\beta\varepsilon_m}. \quad (899)$$

Для многих задач можно ограничиться только первым членом, соответствующим основному состоянию ($\varepsilon_0 = 0$). В этом случае

$$z_i = g_0 e^{-\beta\varepsilon_0} = g_0.$$

Тогда для одноатомных газов

$$z = g_0 (N/n) (2\pi mkT/h^2)^{3/2} = g_0 N (kT/p) (2\pi mkT/h^2)^{3/2}, \quad (900)$$

где N — число атомов (молекул) в системе; n — плотность атомов (молекул); g_{0i} — статистический вес различных состояний; h, k — постоянные Планка и Больцмана; m — масса атома (молекулы).

Для систем, состоящих из двухатомных газов,

$$z = z_п z_в z_к z_i = \Sigma g_i e^{-\beta E_п} e^{-\beta E_в} e^{-\beta E_к} e^{\beta E_i},$$

где $E_в$ и $E_к$ — энергии вращения и колебания молекулы. В этом случае

$$z_п = N \frac{kT}{p} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}; \quad z_в = \frac{8\pi JkT}{h^2};$$

$$z_к = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}{J \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}; \quad z_i = \Sigma g_i e^{-\beta E_i} \simeq g_0.$$

Здесь J — момент инерции молекулы; ν — частота колебаний.

Статистическая сумма квантовых состояний N подсистем образуется из параметров, полученных для одной молекулы, путем возведения в степень:

$$z = z_i^N/N! = 1/N!\,(z_п z_в z_к z_i)^N. \qquad (901)$$

Распределение вероятности, как следует из определения, должно быть равно единице: $\sum_m Q_m = 1$.

Рассмотрим две взаимодействующие друг с другом подсистемы, которые находятся в тепловом равновесии и, следовательно, обладают одинаковой температурой. Из анализа выражений (895) и (896) видно, что у таких систем одинаковые значения имеют параметры β. Примем без дополнительных доказательств, что параметр β является функцией температуры: $\beta = 1/(kT)$.
Это дает возможность представить распределение любых подсистем (молекул, атомов, ионов и др.) по энергетическим состояниям в виде отношения

$$N_m = Ng_i\,e^{-E_m/(kT)}/\Sigma g_i\,e^{-E_m/(kT)}. \qquad (902)$$

Выражения (895) и (902) являются различными формами записи квантового канонического распределения Гиббса, которое характеризует распределение вероятностей различных состояний подсистем, находящихся в статистическом равновесии.

Распределение Гиббса позволяет определять среднее значение любого физического параметра, явно зависящего от состояния системы. Так, если какой-то параметр при энергии E_m имеет значение F_m, то выражение для определения его среднего значения получит вид

$$\overline{F} = \frac{g_i\,e^{-E_m/(kT)}\,\Sigma F_m}{\Sigma g_i\,e^{-E_m/(kT)}} = \frac{1}{z}\,g_i\,e^{-E_m/(kT)}\,\Sigma F_m. \qquad (903)$$

Для подсистем с большим числом частиц распределение Гиббса имеет резкий максимум при некотором значении энергии. Состояние, отвечающее этому максимуму, является наиболее вероятным, и именно оно будет вносить основной вклад в среднее значение любого параметра. Если подсистемой являются молекулы идеального газа, то распределение Гиббса переходит в распределение Больцмана (891).

§ 158. Определение термодинамических параметров статистическими методами

Статистическая термодинамика дает возможность определить значение термодинамических параметров любой системы с использованием статистических методов. Как уже отмечалось, одной из важнейших характеристик термодинамических систем является статистическая сумма z, значения которой определяются исключительно молекулярными свойствами системы, а именно: возможными энергетическими состояниями, температурой T и давлением p. Это дает основание использовать статистическую сумму для определения значения любого термодинамического параметра.

Свободная энергия F (50) является функцией состояния системы (см. § 29). Поэтому статистическая сумма может быть представлена в виде

$$z = \sum_n g_i \, e^{-E_n/(kT)} = e^{-F/(kT)}.$$

Отсюда

$$F = -kT \ln z. \tag{904}$$

С помощью соотношений (137), (140), (141) и (904) можно найти уравнение состояния

$$p = -(\partial F/\partial v)_T = kT \, (\partial \ln z/\partial v)_T = kT/z \, (\partial z/\partial v)_T; \tag{905}$$

удельную энтропию

$$s = -(\partial F/\partial T)_v = k \, [\ln z + T \, (\partial \ln z/\partial T)_v] = k \, [\ln z + T/z \, (\partial z/\partial T)_v] \tag{906}$$

и удельную внутреннюю энергию

$$u = -T^2 \partial/\partial T \, (F/T)_v = kT^2 \, (\partial \ln z/\partial T)_v = kT^2/z \, (\partial z/\partial T)_v. \tag{907}$$

Полученные выражения позволяют определить и другие термодинамические параметры:
удельную энтальпию (44)

$$i = kT \, [(\partial \ln z/\partial \ln v)_T + (\partial \ln z/\partial \ln T)_v]; \tag{908}$$

теплоемкость (208)

$$C_v = kT/z \, [2 \, (\partial z/\partial T)_v + T \, (\partial^2 z/\partial T^2)_v]; \tag{909}$$

изобарно-изотермный потенциал (52)

$$G = F + pv = kT \, [(\partial \ln z/\partial \ln u)_T - \ln z]. \tag{910}$$

Таким образом, при известном выражении для статистической суммы z любой системы ее термодинамические параметры определяются однозначно выражениями (904)—(910).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андрющенко А. И.* Основы термодинамики реальных процессов. М., 1975.
2. *Андрющенко А. И.* Основы термодинамики циклов теплоэнергетических установок. М., 1977.
3. *Арнольд Л. В., Михайловский Г. А., Селиверстов В. М.* Техническая термодинамика и теплопередача. 2-е изд., перераб. М., 1979.
4. *Базаров И. П.* Термодинамика. М., 1961.
5. *Бродянский В. М.* Эксергетический метод термодинамического анализа. М., 1973.
6. *Бэр Г. Д.* Техническая термодинамика. М., 1977.
7. *Воронин Г. И.* Системы кондиционирования воздуха на летательных аппаратах. М., 1973.
8. *Вукалович М. П.* Термодинамика. М., 1972.
9. *Вукалович М. П.* Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара. М.—Л., 1965.
10. *Жидкометаллические* теплоносители/Боришанский В. М., Кутателадзе С. С. и др. М., 1976.
11. *Жуковский В. С.* Техническая термодинамика. М., 1962.
12. *Исаев С. И.* Курс химической термодинамики. М., 1975.
13. *Кириллин В. А., Сычев В. В., Шейндлин А. Е.* Техническая термодинамика. М., 1974.
14. *Литвин А. М.* Теоретические основы теплотехники. М.—Л., 1950.
15. *Мартыновский В. С.* Термодинамические характеристики циклов тепловых и холодильных машин. М.—Л., 1952.
16. *Микулин Е. И.* Криогенная техника. М., 1969.
17. Сборник задач по технической термодинамике и теплопередаче/Под ред. Б. Н. Юдаева. М., 1968.
18. *Термодинамические свойства азота.*/Сычев В. В., Вассерман А. А., Козлов А. Д. и др. М., 1974.
19. *Техника низких температур*/ Под ред. Е. И. Микулина, И. В. Марфениной, А. М. Архарова. М., 1975.
20. *Феодосьев В. И.* Основы техники ракетного полета. М., 1979.
21. *Ястржембский А. С.* Техническая термодинамика. М., 1960.
22. *Ястржембский А. С.* Термодинамика и история ее развития. М., 1966.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3
Введение 4

Раздел первый
ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Глава I. **Основные понятия и определения** 10

§ 1. Предмет термодинамики и основные черты термодинамического метода 10
§ 2. Виды энергии и формы обмена энергией 12
§ 3. Термодинамическая система, окружающая среда и взаимодействие между ними 15
§ 4. Состояние термодинамической системы, параметры и уравнение состояния 16
§ 5. Внутренняя энергия термодинамической системы 20
§ 6. Термодинамические процессы 20

Глава II. **Первый закон термодинамики** 22

§ 7. Первый закон термодинамики как форма закона сохранения и превращения энергии 22
§ 8. Работа. Свойства работы как формы обмена энергией 25
§ 9. Потенциалы и координаты термодинамических взаимодействий. Энтропия 29
§ 10. Теплота. Свойства теплоты как формы обмена энергией 32
§ 11. Уравнение первого закона термодинамики для закрытых и открытых термодинамических систем 33

Глава III. **Второй закон термодинамики** 38

§ 12. Сущность второго закона термодинамики 38
§ 13. Понятие о равновесных и обратимых термодинамических процессах 39
§ 14. Термодинамический анализ круговых процессов (циклов) . . 44
§ 15. Цикл Карно 47
§ 16. Термический КПД цикла Карно. Понятие о термодинамической температурной шкале 48
§ 17. Тепловая характеристика обратимых циклов 53
§ 18. Изменение энтропии в произвольных необратимых процессах 55
§ 19. Статистический смысл второго закона термодинамики 60
§ 20. Общая математическая формулировка второго закона термодинамики. Максимальная работа 61
§ 21. Энтропийная sT-диаграмма 62

Глава IV. **Характеристические функции и дифференциальные уравнения термодинамики** 64

§ 22. Основные характеристические функции 64
§ 23. Свойства характеристических функций 66
§ 24. Дифференциальные уравнения для внутренней энергии, энтальпии и энтропии 68
§ 25. Дифференциальные уравнения для удельных теплоемкостей c_v и c_p 71

Глава V. **Термодинамическое равновесие** 72

§ 26. Общие условия термодинамического равновесия 72
§ 27. Сводное уравнение двух законов термодинамики для сложных систем 74
§ 28. Условия термодинамического равновесия сложных систем . . 78
§ 29. Правило фаз Гиббса 80
§ 30. Фазовые переходы 1-го рода 81
§ 31. Фазовая **Тр**-диаграмма 83
§ 32. Фазовые переходы 2-го рода 85

Раздел второй

ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ К ИДЕАЛЬНЫМ ГАЗАМ

Глава VI. **Термодинамические свойства и теплоемкость идеального газа** 87

§ 33. Термодинамические характеристики идеального газа 87
§ 34. Внутренняя энергия, энтальпия и энтропия идеального газа 87
§ 35. Истинная и средняя теплоемкости газов 89
§ 36. Теплоемкость идеального газа при $v = \text{const}$ и $p = \text{const}$ . . 93
§ 37. Основы кинетической теории теплоемкости. 96

Глава VII. **Смеси идеальных газов** 99

§ 38. Закон Дальтона 99
§ 39. Состав газовой смеси. 99
§ 40. Уравнение состояния смеси идеальных газов 101
§ 41. Средняя (кажущаяся) молярная масса газовой смеси 103
§ 42. Соотношение между массовыми и объемными долями газов в смеси; плотность газовой смеси и ее компонентов 104
§ 43. Теплоемкости газовых смесей 106

Глава VIII. **Основные термодинамические процессы идеальных газов** 107

§ 44. Задачи изучения термодинамических процессов 107
§ 45. Изохорный процесс 109
§ 46. Изобарный процесс 111
§ 47. Изотермный процесс 114
§ 48. Адиабатный процесс 116
§ 49. Политропный процесс 120

Раздел третий

ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ К РЕАЛЬНЫМ РАБОЧИМ ТЕЛАМ

Глава IX. **Реальные газы** 128

§ 50. Качественные особенности реальных газов. 128
§ 51. Уравнение состояния реальных газов в вириальной форме. . 136
§ 52. Уравнение Ван-дер-Ваальса 139

Глава X. **Пары** 141

§ 53. Получение пара 141
§ 54. Термодинамические свойства поверхности раздела фаз . . . 145
§ 55. Термодинамические свойства жидкости. 150
§ 56. Характерные состояния пара 152
§ 57. *si*-диаграмма 157
§ 58. Термодинамические процессы изменения состояния пара . . 159

Глава XI. Влажный воздух и кондиционирование 162

§ 59. Параметры влажного воздуха 162
§ 60. Температура мокрого термометра 167
§ 61. *id*-диаграмма влажного воздуха 168
§ 62. Смешение потоков влажного воздуха 172
§ 63. Определение влажности воздуха по температурам мокрого и сухого термометров 173
§ 64. Кондиционирование воздуха 174

Раздел четвертый
ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Глава XII. Основные понятия и уравнения 177

§ 65. Задание состава сложной системы 177
§ 66. Химический потенциал 178
§ 67. Уравнение и мера реакции 179
§ 68. Химические превращения. Уравнения Гиббса—Гельмгольца 180

Глава XIII. Термохимия 182

§ 69. Тепловые эффекты реакций 182
§ 70. Закон Гесса 185
§ 71. Тепловые эффекты образования и сгорания веществ 186
§ 72. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры (уравнение Кирхгофа) 187
§ 73. Зависимость теплового эффекта от агрегатного состояния веществ 189

Глава XIV. Химическое равновесие 190

§ 74. Условия химического равновесия. Закон действующих масс . 190
§ 75. Применение констант равновесия 193
§ 76. Степень завершенности реакции и состав равновесной смеси . 195
§ 77. Степень диссоциации. 197
§ 78. Химическое сродство 199
§ 79. Уравнение изотермы реакции 201
§ 80. Стандартное химическое сродство 202
§ 81. Зависимость константы равновесия и химического сродства от температуры. Принцип Ле Шателье—Брауна 204
§ 82. Тепловая теорема Нернста. Третий закон термодинамики . . 207
§ 83. Расчеты с помощью таблиц стандартных величин полных энтальпий и энтропий 211
§ 84. Определение параметров состояния и состава рабочих тел и продуктов сгорания 214

Глава XV. Растворы 222

§ 85. Состав и парциальные молярные свойства растворов 222
§ 86. Уравнение Ван-дер-Ваальса для бинарных систем 223
§ 87. Законы Рауля и Генри. 225
§ 88. Закон осмотического давления Вант-Гоффа 226
§ 89. Первый и второй законы Коновалова 228
§ 90. Реальные и многокомпонентные растворы 230

Раздел пятый
ИСТЕЧЕНИЕ И ДРОССЕЛИРОВАНИЕ

Глава XVI. Истечение газов и паров 233

§ 91. Установившееся одномерное течение газов 233
§ 92. Основные уравнения истечения 234
§ 93. Адиабатное истечение газа 235

§ 94. Истечение из сопла Лаваля 237
§ 95. Влияние трения на процессы истечения из сопл и диффузоров 240
§ 96. Параметры торможения 242
§ 97. Нерасчетный режим истечения через сопло Лаваля 243
§ 98. Скачки уплотнения 245
§ 99. Процессы в эжекторах 248
§ 100. Истечение реальных газов и паров 249

Глава XVII. **Истечение газа из сосуда ограниченной вместимости** . 252

§ 101. Основные уравнения истечения газа из сосуда ограниченной вместимости 252
§ 102. Истечение газа из сосуда ограниченной постоянной вместимости через отверстие постоянного сечения 256
§ 103. Истечение газа из сосуда ограниченной постоянной вместимости через отверстие переменного сечения 259
§ 104. Истечение газа из сосуда ограниченной переменной вместимости через отверстие переменного сечения 261

Глава XVIII. **Дросселирование газов и паров** 263

§ 105. Процесс дросселирования 263
§ 106. Дифференциальный дроссель-эффект 264
§ 107. Кривая инверсии 265
§ 108. Физическая сущность эффекта Джоуля—Томсона 268
§ 109. Интегральный дроссель-эффект 269
§ 110. Расчет процесса дросселирования водяного пара по *st*-диаграмме 270

Раздел шестой

ЦИКЛЫ ТЕПЛОВЫХ МАШИН И УСТАНОВОК

Глава XIX. **Сжатие газа в компрессоре** 272

§ 111. Одноступенчатый компрессор 272
§ 112. Многоступенчатый компрессор 276

Глава XX. **Циклы тепловых двигателей с газообразным рабочим телом** 280

§ 113. Обобщенный термодинамический цикл тепловых двигателей 280
§ 114. Циклы поршневых двигателей внутреннего сгорания . . . 282
§ 115. Цикл двигателя Стирлинга 287
§ 116. Циклы газовых турбин 290
§ 117. Циклы реактивных двигателей 299
§ 118. Тяга реактивного двигателя 305
§ 119. Сравнительный анализ циклов тепловых двигателей 306

Глава XXI. **Циклы паросиловых установок** 310

§ 120. Паровой цикл Карно 310
§ 121. Теоретический паросиловой цикл (цикл Ренкина) 312
§ 122. Расширение пределов рабочего процесса 314
§ 123. Цикл с промежуточным перегревом пара 316
§ 124. Бинарные циклы 318
§ 125. Регенеративный цикл паротурбинной установки 321
§ 126. Циклы атомных энергетических установок 323
§ 127. Циклы парогазовых установок 329
§ 128. Анализ работы тепловых машин 332

Глава XXII. **Обратные термодинамические циклы тепловых машин** 338

§ 129. Понятие об обратных термодинамических циклах. Обратный цикл Карно 338
§ 130. Разновидности обратных термодинамических циклов и показатели их эффективности 340

§ 131. Газовые холодильные машины 344
§ 132. Парокомпрессионные холодильные машины 347
§ 133. Абсорбционные холодильные машины 350
§ 134. Тепловой насос и термохимический трансформатор теплоты 352
§ 135. Получение сжиженных газов 354
§ 136. Общие принципы и способы достижения сверхнизких температур 358
§ 137. Поведение термодинамических систем при температуре, стремящейся к абсолютному нулю. Принцип недостижимости абсолютного нуля 361

Глава XXIII. **Работоспособность термодинамических систем. Эксергия** 365

§ 138. Эффективность преобразования энергии. Условия получения максимальной работы 365
§ 139. Функции работоспособности. Эксергия 368
§ 140. Графическое изображение максимальной работоспособности. Эксергетические диаграммы 371
§ 141. Влияние необратимости на работоспособность термодинамических систем. Эксергетические потери и эксергетический КПД 373
§ 142. Эксергетический анализ работы тепловых машин 375

Раздел седьмой

НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Глава XXIV. **Плазма** 383

§ 143. Плазма в природе и технике 383
§ 144. Общие свойства плазмы 385
§ 145. Идеальная и неидеальная плазма 390
§ 146. Термодинамическое равновесие в плазме. 392
§ 147. Равновесный состав плазмы 394
§ 148. Термодинамические параметры плазмы 398
§ 149. Термодинамические параметры замагниченной плазмы . . . 405

Глава XXV. **Термодинамика безмашинного преобразования энергии** 407

§ 150. Термодинамические основы магнитогидродинамических генераторов 407
§ 151. Термодинамический расчет электротермического плазменного движителя 413
§ 152. Термодинамические основы топливных элементов 416
§ 153. Термодинамические основы термогенераторов 418
§ 154. Термоэлектронные генераторы 422

Глава XXVI. **Элементы статистической термодинамики**. 424

§ 155. Задачи статистической термодинамики 424
§ 156. Функции распределения 425
§ 157. Квантовая статистика. Распределение Гиббса 429
§ 158. Определение термодинамических параметров статистическими методами 432

Список литературы 434

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Евгений Васильевич Дрыжаков, Сергей Иванович Исаев,
Иван Александрович Кожинов, Николай Павлович Козлов,
Николай Карпович Козлов, Владислав Иванович Кофанов,
Виталий Иванович Крутов, Александр Иванович Леонтьев,
Борис Михайлович Миронов, Виктор Михайлович Никитин,
Григорий Борисович Петражицкий, Виктор Иванович Хвостов,
Евгений Викторович Шишов, Борис Николаевич Юдаев

Заведующая редакцией К. И. Аношина. Редактор М. Т. Самсонова. Мл. редактор Н. М. Иванова. Художественный редактор Н. К. Гуторов. Переплет художника В. З. Казакевича. Технический редактор Р. С. Родичева. Корректор Г. И. Кострикова.

ИБ № 3210

Изд. № От — 340 Сдано в набор 15.05.81. Подп. в печать 04.09.81. Т-25419
Формат 60×90 1/16. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 27,5 усл. печ. л.+0,74 печ. л. вкл. 28,24 усл. кр.-отт. 27,94 уч.-изд. л.+0,98 уч.-изд. л. вкл.
Тираж 30 000 экз. Зак. № 285 Цена 1 р. 40 к.

Издательство «Высшая школа», Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14

Московская типография № 4 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 129041, Москва, Б. Переяславская ул., д. 46